CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

REPERTORIUM

FÜR

REINE, PHARMACEUTISCHE, PHYSIOLOGISCHE UND TECHNISCHE CHEMIE.

DRITTE FOLGE. I. JAHRGANG.

NEBST SYSTEMATISCHER INHALTS-UEBERSICHT, SACH- UND AUTORENREGISTER.

LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1870.

VORWORT.

Mit dem vorliegenden ersten Jahrgange der Dritten Folge des Chemischen Centralblattes ist eine durchgreifende Aenderung nicht nur in Bezug auf die äussere Form, sondern auch namentlich auf den Inhalt und die Art der Bearbeitung dieser Zeitschrift ins Leben getreten. Das fortdauernde Anwachsen der chemischen Literatur nöthigte hierzu, da es bei der bisherigen Einrichtung alljährlich mehr zur Unmöglichkeit wurde, in den Referaten mit den neueren Erscheinungen gehörig Schritt zu halten, obwohl man in den letzten Jahren die Zahl der Nummern bis auf 69 und 70 gesteigert hatte und durch Zusammenfassen verwandter Stoffe zu grösseren Sammelartikeln möglichst an Raum zu gewinnen bemüht war. Der unterzeichnete Redacteur hat es unterlassen, beim Beginn der Neuen Folge einen Prospect der beabsichtigten Neugestaltung zu geben, weil man angesichts der zu erwartenden Schwierigkeiten kaum bestimmte Zusagen machen konnte. Jetzt dagegen, am Schlusse des ersten Jahres, erscheint es angemessen, einen Rückblick zu thun, um zu erkennen, in wieweit das Blatt in seiner neuen Form auch in Zukunft seinem eigentlichen Zwecke: „Orientirung auf allen Gebieten der reinen und angewandten Chemie“ zu dienen im Stande sein dürfte.

Am Schlusse des Jahres 1869 lagen noch mehr als 280 Artikel vor, über welche, wenn die Continuität nicht geschädigt werden sollte, noch zu referiren war. Durch die Einrichtung des Wochenberichts ist es möglich geworden, diese Zahl schon jetzt ganz bedeutend herabzustimmen. Sehen wir nämlich von allen rein physikalischen Artikeln* ab, so bleiben am Schlusse dieses Jahres von allen bis dahin erschienenen chemischen Publicationen nur etwa 80 übrig, von denen blos die Titel citirt worden sind, und auch diese Zahl wird am Schlusse des Jahres 1871 — eben weil der Rest von 1870 so bedeutend abgemindert worden ist — noch um vieles geringer werden, ja es darf jetzt zuversichtlich in Aussicht gestellt werden, dass in Zukunft über die ganze Literatur eines jeden Jahres immer schon wenige Wochen nach Schluss desselben vollständig wird referirt worden sein. Dies günstige Resultat ist aber nicht etwa auf Kosten der Vollständigkeit in den Referaten erreicht (wir glauben versichern zu können, dass in denselben keine irgend wichtige

* Ueber diese wird von Zeit zu Zeit im Zusammenhange berichtet werden.

chemische Thatsache ganz übergangen worden ist; vergleiche das Sachregister, welches gegen 5000 Artikel enthält), sondern einestheils durch grössere Prägnanz des Ausdrucks, sowie andererseits durch das erweiterte Format und durch bedeutende Raumersparniss infolge der neuen typographischen Einrichtung ermöglicht worden.

Es ist ferner der Umfang des bearbeiteten Wissenschaftsgebietes erheblich weiter gegriffen worden, und dadurch auch die Zahl der Referate entsprechend gewachsen. Während frühere Jahrgänge deren höchstens 400 bringen konnten, umfasst der vorliegende gegen 1200 und ausserdem noch mindestens ebensoviele Quellenangaben. Die Erweiterung kommt namentlich der physiologischen, pharmaceutischen, mineralogischen, sowie verschiedenen Zweigen der technischen Chemie zu Gute, und besonders die ausländische Literatur konnte eine angemessenere Berücksichtigung finden. Hierbei galt als maassgebend, gerade die weniger gelesenen deutschen und die in Deutschland weniger zugänglichen ausländischen Zeitschriften eingehender zu behandeln; dagegen die knapperen Auszüge auf diejenigen Journale zu beschränken, von denen man annehmen darf, dass sie sich meist in den Händen der Chemiker befinden. — Beim Wochenbericht war man bemüht, stets das Neueste so vollständig als möglich zu bringen, so dass der Leser schon am Schlusse dieses Jahres eine bis auf die letzten Wochen hin vollständige Uebersicht über alle Publicationen erlangt.

Das Register der Neuen Folge wird in Zukunft regelmässig in dreifacher Gestalt erscheinen: Wissenschaftliche Uebersicht, Sach- und Autorenregister. Das Sachregister bringt nicht blos die Ueberschriften der Artikel, sondern jeden einzelnen im Texte derselben erwähnten wissenschaftlichen Gegenstand. Das Autorenregister umfasst zugleich auch die Bibliographischen Notizen.

Durch die Erfahrungen des letzten Jahres steht es hiernach fest, dass das Ziel, welches die Redaction im Auge hatte, innerhalb des Rahmens der neuen Form vollständig erreichbar ist. Es ist daher kein blosses Versprechen mehr, sondern die Leser haben die Bürgschaft für die Erfüllung desselben bereits in der Hand, wenn wir erklären, dass das Chemische Centralblatt seiner bisherigen Tendenz: ein vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie, sowie für die einschlägigen Gebiete der Physik, Physiologie, Pharmacie, Mineralogie und Geologie zu sein, selbst gegenüber der beträchtlich vermehrten Literatur, auch fernerhin getreu bleiben kann und wird.

Leipzig, Ende December 1870.

R. Arendt.

Systematische Inhalts-Uebersicht.

I. Allgemeines und Physikalisches.

Verhalten der Gase.

Lösungen.

Wärme.

Elektricität.

Licht.

Apparate für wissensch. Zwecke.

II. Allgemeine Chemie.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Metalloide.

Sauerstoff.

Schwefel.

Bor.

Silicium.

Wasserstoff.

Metalle.

Kalium.

Natrium.

Caesium.

Rubidium.

Calcium.

Barium.

Strontium.

Magnesium.

Aluminium.

Beryllium.

Cer.

Zirkon.

Titan.

Chrom.

Kupfer.

Quecksilber.

Silber.

Platin.

Palladium.

Gold.

Legirungen.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Alkohole.

Reihe der Akrylsäure.

Reihe der Oxalsäure.

Sulphosäuren.

Kohlenhydrate.

Cyanverbindungen.

Derivate der Kohlensäure.

Reihe der aromatischen Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Phenole, Alkohole.

Einatomige Phenole.

Einbasische zweiatomige.

Einbasische dreiatomige.

Einbasische vieratomige.

Mehrbasische.

Zimmtgruppe.

Sulphosäuren.

Aldehyde, Ketone.

Metallorganische.

Glykoside.

Organische Basen, Eiweisskörper und weniger bekannte Verbindungen.

V. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandtheile der Pflanzen.

Pflanzenphysiologie.

Agriculturchemie.

Thierchemie.

Bestandtheile des Thierkörpers.

Thierphysiologie.

Medicinische Chemie.

Hygieine.

Luft.

Wasser.

Desinfection.

VI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Specielle Mineralogie.

Geologische Chemie.

Allgemeines.

Gesteine.

VII. Analytische Chemie.

Allgemeines, Reagentien, Apparate.

VIII. Technische Chemie.

Apparate, Maschinen.

Metalloide.

Alkalien, Salze, Glas.

Metallurgie.

Allgemeines.

Eisen.

Roheisen, Gusseisen.

Schmiedeeisen.

Stahl.

Die übrigen unedlen Metalle.

Chrom.

Aluminium.

Zink.

Blei.

Producte der Gährung.

Branntweinbrennerei.

Weinbereitung.

Bierbrauerei.

Nahrungsmittel.

Färberei.

Allgemeines, Beizmittel.

Theerfarbstoffe.

Pflanzen- und Thierfarbstoffe.

Verschiedene Farbstoffe.

Bleichen und Appretiren.

Mineralische Farbstoffe.

Anstrichfarben, Lacke.

Brennmaterialien und deren Verwerthung.

Kohlen.

Kohlenproducte.

Heizung.

Beleuchtung.

Gasfabrication.

Leuchtstoffe.

Zünd- und Sprengstoffe.

Fette, Abfälle.

Faserstoffe.

Allgemeines.

Wolle.

Seide.

Papierfabrication.

Verschiedenes.

Fleckenreinigung.

Diverse technische Notizen.

Statistische Notizen.

Verzeichniss
der Abkürzungen in den Citaten.

Amer. chim. = The American Chimist.
Amer. J. Pharm. = American Journal of Pharmacy.
Ann. Ch. Pharm. = Annalen der Chemie und Pharmacie.
Ann. Gén. civ. = Annales du Génie civil.
Ann. sc. nat., Zool. = Annales des sciences naturelles, Zoologie.
Ann. chim. phys. = Annales de Chimie et de Physique.
Arch. néerl. = Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles publiées par la société hollandaise de sciences à Harlem.
Arch. Pharm. = Archiv der Pharmacie.
Arch. Physiol. = Archiv für die gesammte Physiologie des Menschen und der Thiere.
Arch. sc. phys. = Archives des sciences physiques et naturelles, Genève.
Ber. ch. Ges. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.
Berg- u. Hüttenm. Ztg. = Berg- und Hüttenmännische Zeitung.
Berl. Monatsber. = Monatsberichte der königl. preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin.
Ber. sächs. Ges. Wiss. = Berichte der mathem.-physik. Classe der königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften.
Bull. Mulh. = Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse.
Bull. Pétersb. = Bulletin de l'Académie impériale des sciences de St.-Pétersbourg.
Bull. soc. chim. = Bulletin de la Société chimique de Paris.
Bull. soc. d'enc. = Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale.
C.Bl. med. Wiss. = Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften.
Chem. New. = The Chemical News and Journal of physical science.
C. r. = Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Akadémie des sciences.
D. Ind.-Ztg. = Deutsche Industrie-Zeitung.
Fortschritt = Der Fortschritt. Zeitschrift für Landwirthschaft etc.
Hann. Mitth. = Mittheilungen des Gewerbe-Vereins für Hannover.
Heidelb. Verh. = Verhandlungen des naturhistorisch-medicinischen Vereins zu Heidelberg.
Jahresber. Chem. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
J. ch. Soc. = Journal of the Chemical Society.
Journ. ch. méd. = Journal de Chimie médicale.
Journ. pr. Ch. = Journal für praktische Chemie.
Landw. Versuchsst. = Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen.
L'Inst. = L'Institut.
Manchester Memoirs = Memoirs of the literary and philosophical Society of Manchester.

Maschinen-Constr. = Der praktische Maschinen-Constructeur.
Mech. Mag. = The Mechanics' Magazine.
Mém. St.-Péterb. = Mémoires de l'Académie des sciences de St.-Pétersbourg.
Monit. sc. = Le Moniteur scientifique.
Mon. teint. = Le Moniteur de la teinture.
München. Sitzungsber. = Sitzungsberichte der königl. bayer. Akademie der Wissenschaften zu München.
Muster-Ztg. = Muster-Zeitung für Färberei, Druckerei, Bleicherei, Appretur.
N. Jahrb. Pharm = Neues Jahrbuch für Pharmacie.
N. Rep. Pharm. = Neues Repertorium der Pharmacie.
Oesterr. Ztschr. f. B. u. Hüttenw. = Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.
Öfvers. = Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlinger.
Pharm. J. = The Pharmaceutical Journal.
Pharm. Ztschr. Russl. = Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.
Phil. Mag. = The London, Edinbourgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.
Phot. Arch. = Photographisches Archiv.
Pogg. Ann. = Annalen für Physik und Chemie. Herausgegeben zu Berlin von J. C. Poggendorff.
Polyt. C. Bl. = Polytechnisches Centralblatt.
Polyt. Journ. = Polytechnisches Journal.
Polyt. Notizbl. = Polytechnisches Notizblatt.
Pract. mech. J. = Practical Mechanics Journal.
Proc. roy. soc. = Proceedings of the Royal Society of London.
Schweiz. polyt. Ztschr. = Schweizerische Polytechnische Zeitschrift.
Sill. J. = The American Journal of science and arts. Conducted by Professores B. Silliman and James D. Dana.
Technol. = Le Technologiste.
Wien. Anz. = Anzeiger der kaiserl. Academie der Wissenschaften zu Wien.
Wiener Sitzungsber. = Sitzungsberichte der kaiserl. Academie der Wissenschaften zu Wien.
Virch. Arch. = Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie und für klinische Medicin.
Ztschr. anal. Ch. = Zeitschrift für analytische Chemie.
Ztschr. Biol. = Zeitschrift für Biologie.
Ztschr. Ch. = Zeitschrift für Chemie, neue Folge.
Ztschr. f. Berg- etc. Wesen = Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen in den preussischen Staaten, herausgegeben in dem Ministerium für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten.
Ztschr. ges. Naturw. = Zeitschrift der gesammten Naturwissenschaften.
Ztschr. österr. Apoth. Ver. = Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins.
Züricher Vjhrsschr. = Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich.

№ 1. **Chemisches Central-Blatt.** 5. Januar 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 8 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht. †

H. Kolbe beschreibt einen *Vorlesungsversuch*, welcher die *Gewichtszunahme bei der Verbrennung* darthut. Eine Wachskerze, die auf einem mehrfach durchbohrten Korke befestigt ist, wird in die untere Oeffnung eines gewöhnlichen Lampencylinders gebracht; oben werden durch eine Bunsen'sche Wasserluftpumpe die Verbrennungsgase abgesogen und gehen 1) durch ein leeres U-Rohr, 2) durch ein Kölbchen mit Kalkwasser, 3) durch zwei Natronkalkröhren. Sämmtliche Apparate sind an einem Glasstabe befestigt und an einer Wage ins Gleichgewicht gebracht. In $^1/_4$ Stunde sinkt der Apparat bis auf den Fuss der Wage. *(Ber. ch. G. II. 630.)*

Wie sich der Sauerstoff mit siedendem Phosphorchlorür direct zu Phosphoroxychlorid verbindet, so entsteht nach Henry beim Erhitzen von einem Mol. $P\Theta Cl_3$ mit etwas mehr als einem Atom Schwefel auf 130° (nicht jedoch bei der Siedetemperatur des Phosphorchlorürs) *Phosphorsulphochlorür*, $PSCl_3$. *(Ber. ch. G II. 638.)*

* Odet und Vignon haben *Salpetersäureanhydrid* aus Salpetersäurechlorid und salpetersaurem Silber dargestellt. *(C. r. LXIX. 1142.)*

C. Alph. Valson hat die *Capillarität des Chlor-, Brom- und Iodkaliums* und der entsprechenden Cadmiumverbindungen gemessen. Bei Anwendung gleicher Moleküle in gleichviel Wasser bei derselben Temperatur war die Capillarität des Chlorids am grössten, die des Iodids am kleinsten, und die des Bromids entsprach nahezu dem arithmetischen Mittel. *(C. r. LXIX. 1140.)*

E. Ludwig und Th. Hein haben *Hydroxylamin*, $NH_3\Theta$, dargestellt, indem sie Stickoxyd in Wasser leiteten, in welchem aus Zinn oder Blei und Salzsäure Wasserstoff entwickelt wurde; bei Anwendung von Zink wurde keine Basis erhalten, wohl weil sie sofort zu Ammoniak reducirt wurde. Ludwig und Hein vermuthen, dass das Hydroxylamin aus Salpetersäure-Aether auf dieselbe Weise entstehe; der Aether wird wahrscheinlich gespalten und dann die Salpetersäure durch das Zinn wenigstens zum Theil zu $N\Theta$ reducirt. *(Ber. ch. G. II. 671.)*

* Bei der Einwirkung von *Iodcyan auf Quecksilberäthylsulphür*, $(\Theta_2H_5)_2HgS_2$, entsteht nicht, wie bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumäthylat der wirkliche Cyansäure-

† Unter dieser Ueberschrift wird allwöchentlich ein kurzer Bericht über die neuesten Publicationen auf allen Gebieten der reinen und angewandten Chemie gegeben werden. Ueber alle hier mit einem * bezeichneten Untersuchungen erfolgt später noch ein ausführlicheres Referat.

äther $\left.\begin{matrix}\Theta N\\ \Theta_2 H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (das Cyanätholin von Cloëz), das entsprechende Sulphocyanür, sondern, nach L. Henry, nur Zweifach-Schwefeläthyl, $(\Theta_2H_5)_2S_2$, wie bei der Einwirkung von Iod auf Natriummercaptid. — *Glycerinsulphocyanür* (Trisulphocyan-Allyl), $\Theta_3H_5(\Theta NS)_3$, erhielt L. Henry, als er Isotribromhydrin (aus Brom und Iodallyl, Θ_3H_5I) in alkoholischer Lösung mit Rhodankalium zum Sieden erhitzte; das gewöhnliche Trichlorhydrin gab diese Verbindung nicht. Monochlorhydrin und Dichlorhydrin lieferten ölige gelbe Körper. — *Sulphocyan-Benzyl (Sulphocyanmethylbenzol)*, $\Theta_6H_5.\Theta H_2\Theta NS$, in derselben Weise aus Benzylchlorür und Rhodankalium dargestellt, giebt mit trockenem Bromwasserstoffe eine durch Wasser zersetzbare Verbindung, und wird durch rauchende Salpetersäure in Nitrosulphocyan-Benzol, $\Theta_7H_6(N\Theta_2)\Theta NS$, übergeführt; derselbe Körper entsteht bei der Einwirkung von Nitrobenzylchlorid, $\Theta_7H_6(N\Theta_2)Cl$, auf Rhodankalium. *(Ber. ch. G. II. 636.)*

Nach Th. Kempf geben 3 Th. *Phenol* mit 2 Th. *flüssigem Phosgen* bei 140—150° und nachherigem Behandeln mit verdünnter Natronlauge eine Substanz $\Theta_{13}H_{10}\Theta_3$, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist, in seidenartig glänzenden Nadeln krystallisirt, beim Erhitzen angenehm aromatisch riecht und in langen Nadeln sublimirt. Sie zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge, leichter noch durch alkoholische Kalilauge in kohlensaures Natron und Phenyloxyd-Natron, und giebt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Kohlensäure aus. Sie scheint *kohlensaures Phenol*, $(\Theta_6H_5)_2\Theta_2(\Theta\Theta)$, zu sein. *(Ber. ch. G. II. 632.)*

Nach Fr. Perron soll sich beim Mischen einer *alkoholischen* Phenollösung mit Ammoniak sofort *Anilin* bilden. Concentrirte Chlorkalklösung giebt eine grüne Färbung, die von Wasser zerstört wird. *(Polyt. J., CXCIV. 452.)*

Die *Bildung von Diphenyl* (Benzol, Kohle und Quecksilber) bei der trockenen Destillation von Quecksilberdiphenyl, $(\Theta_6H_5)_2Hg$, hatte E. Dreher unter der Annahme erklärt, dass aus dem Quecksilberdiphenyl zunächst (Benzol, Quecksilber und) Phenylen entstehe und dieses in Diphenyl, Benzol und Kohle umgewandelt werde. R. Otto macht aber darauf aufmerksam, dass Benzol in der Glühhitze (Berthelot) oder in statu nascendi (Brönner) in Diphenyl und Wasserstoff übergehe und das aus Quecksilberphenyl entstandene Diphenyl wohl denselben Ursprung habe. Wenn Dibenzyl in höherer Temperatur neben Toluol auch Toluylen liefere, so sei hier der abweichenden Constitution des Benzyls Rechnung zu tragen. Phenylen würde übrigens in der Hitze in sein Polymeres, in Chrysen, $\Theta_{18}H_{12}$, übergehen (Berthelot), das nicht nachweisbar ist — Durch übermangansaures Kalium wird das Quecksilberdiphenyl, unter Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure, in eine Säure $\Theta_6H_6Hg\Theta_2$ verwandelt. — Haloidabkömmlinge, z. B. $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ Cl\end{matrix}\right\}Hg$, entstehen aus dem Quecksilberdiphenyl (neben Chlorphenyl) beim Erhitzen desselben mit den entsprechenden Quecksilbersalzen (z. B. $HgCl_2$) auf 140°, ebenso die Cyanverbindung. — Das Essigsäurequecksilbermonophenyl, $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta.\Theta\\ \Theta_6H_5\end{matrix}\right\}Hg$, entsteht auch beim Erhitzen von essigsaurem Quecksilberoxyd mit Quecksilberdiphenyl auf 120°. Auch Quecksilberdimethyl und -diäthyl geben analoge Verbindungen. — Bromtoluol, $\Theta_6H_4Br.\Theta H_3$, liefert durch Behandeln mit Natriumamalgam Quecksilberditolyl; aus dem isomeren Brombenzyl, Θ_6H_5-ΘH_2Br, konnte eine isomere Quecksilberverbindung nicht dargestellt werden. *(Ber. ch. G. II. 641.)* — Dreher hält dagegen seine Ansicht noch aufrecht, weil Benzol erst in viel höherer Temperatur in Diphenyl umgewandelt werde, als die sei, bei welcher Quecksilberdiphenyl in Quecksilber, Kohle, Benzol und Diphenyl zerfalle; auch die analoge Zersetzung des Quecksilberdibenzyls in Toluol und Toluylen sei für seine Ansicht beweisend. *(Berl. Ber. II. 674.)*

* E. Carstanjen hat *Chromsäurechlorid*, $Cr\Theta_2Cl_2$, in Eisessig gelöst, *auf aromatische Kohlenwasserstoffe* einwirken lassen; die Reaction ist äusserst heftig. Benzol gab reines Trichlorchinon, $\Theta_6HCl_3\Theta_2$ (bei Gegenwart von Chlor auch Chloranil), Naphtalin Dichlornaphtochinon, $\Theta_{10}H_4Cl_2\Theta_2$, Anthracen wahrscheinlich Dichlornaphtochinon, $\Theta_{14}H_6Cl_2\Theta_2$, neben Anthrachinon, $\Theta_{14}H_8\Theta_2$. Abweichend verhalten sich die Benzole mit Seitenketten: Toluol liefert zunächst Chlorbenzoyl, $\Theta_6H_5.\Theta\Theta Cl$, das sich mit dem Eisessig in das gemischte Acetyl-Benzoyl-Anhydrid umsetzt; Xylol (aus Steinkohlentheer) gab Isotoluylsäure (aus Isoxylol) und Terephtalsäure (aus Xylol), Mesitylen ein Säureanhydrid, das beim Kochen mit Natronlauge in eine Säure von den Eigenschaften der Mesitylensäure zerfällt *(Ber. ch. G. II. 632.)*

α-Kresotinsäure, $\Theta_8H_8\Theta_3$, erhielten A. Engelhardt und P. Latschinoff neben einem Gemenge von Xylonolen (Xylolphenolen), als sie die zuerst krystallisirende Portion des xylolsulphosauren Kaliums (aus Steinkohlentheerxylol) mit Kalihydrat schmolzen und den ätherischen Auszug der angesäuerten Schmelze mit Natronhydrat schüttelten. Die freie Säure löst sich in kochendem Wasser, krystallisirt in langen Nadeln, giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und schmilzt bei 147—150°. *(Zeitschr. f. Ch., N. F. 712.)*

* Während die *Hydroxylgruppe* in den Alkoholen und Phenolen durch Phosphorchlorid und Phosphorsuperbromid leicht angegriffen wird, ist dies, wie L. Henry gezeigt hat, nicht der Fall bei den Methoxyl- und Aethoxylgruppen ($CH_3\Theta$ und $C_2H_5\Theta$), und ebensowenig in den ätherartigen Phenolverbindungen. Die Anissäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\Theta\\ C\Theta.H\Theta\end{matrix}\right.$, giebt mit PCl_5 *Anisylchlorür*, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\Theta\\ C\Theta.Cl\end{matrix}\right.$, Anissäureamid giebt *Anisnitril*, während die Salicylsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ C\Theta.\Theta H\end{matrix}\right.$, als phenolartige Hydroxylverbindung in Metachlorbenzoylchlorür, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\ C\Theta Cl\end{matrix}\right.$ und die Amidosalicylsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}H\Theta\\ C\Theta H_2N\end{matrix}\right.$, in Metachlorbenzonitril, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\ CN\end{matrix}\right.$, übergeht. — Für dieselbe Gesetzmässigkeit spricht die Thatsache, dass das Reactionsproduct von Anisaldehyd, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\Theta\\ CH\Theta\end{matrix}\right.$, und PCl_5 durch Wasser wieder in Anisaldehyd zurückverwandelt wird und Anethol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\Theta\\ C_3H_5\end{matrix}\right.$, Anetholchlorür, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\Theta\\ C_3H_4Cl\end{matrix}\right.$ giebt. Das oben erwähnte Anisnitril (Methylparaoxybenzoylnitril) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\Theta\\ CN\end{matrix}\right.$, stellte Henry aus Anisamid durch Erhitzen für sich und durch die Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor oder Fünffach-Chlorphosphor dar. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in *Nitro-Anisnitril* $C_6H_3(N\Theta_2)\left\{\begin{matrix}CH_3\Theta\\ CN\end{matrix}\right.$. *(Ber. ch. G. II. 664.)*

* H. Schiff, Constitution des Amygdalins und Phloridzins. *(Zeitschr. f. Ch., V. 708.)*

* Z. Roussin stellt *Chloralhydrat* dar, indem er mit Chlor gesättigten Alkohol auf 0° abkühlt, die Krystalle stark abpresst und mit etwas Kreide destillirt. *(C. r. CXIX. 1144.)* — *Bromoform* bewirkt nach E. Steinauer eine dem Chloroform ähnliche, aber langsamer eintretende Narkose. — Durch Einleiten von Bromdämpfen (mit Kohlensäure) in Alkohol dargestelltes *Bromalhydrat* ruft nach einem ziemlich langen Reizstadium eine sehr ausgesprochene Anästhesie mit geringer Hypnose hervor. *(Ber. ch. G. II. 645.)* — Das *Strychnin* erwies sich O. Liebreich als Antidot bei Vergiftungen mit Chloralhydrat; umgekehrt könnte das Chloralhydrat gegen Vergiftung mit Strychnin angewendet werden, wenn sich seine Wirkung schnell genug entfaltete. *(Ber. ch. G. II. 673.)*

Einen dem *Wachse des Zuckerrohrs* ähnlichen Körper hat B. Radziszewski *in dem Stroh* der gewöhnlichen Getreidearten aufgefunden. Er bildete einen Abfall der Papierfabriken. Dasselbe ist fest, weiss, fühlt sich fettig an, löst sich nicht in Wasser, auch nicht in selbst heissen Laugen, dagegen in Alkohol, in Aether und in Schwefelwasserstoff. Er krystallisirt aus Alkohol in perlglänzenden, weissen, fettigen Schuppen, schmilzt bei 42° (das Zuckerrohrwachs bei 82°) und siedet unzersetzt bei ungefähr 300°. Ein ihm anhaftender Geruch nach faulendem Stroh vermindert sich beim Umkrystallisiren oder Sublimiren. Brom substituirt in ihm Wasserstoff; concentrirte heisse Salpetersäure verwandelt ihn langsam in eine in Alkalihydraten lösliche Substanz. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Wärme und Wasser scheidet ihn, wie es scheint unverändert, wieder in Flocken ab. *(Ber. ch. G. II. 639.)*

* Dubrunfaut, Ueber die Zusammensetzung des Invertzuckers. *(C. r. LXIX. 1144.)*

Die Fabrik von Meister, Lucius u. Comp. in Höchst bei Frankfurt a. M. stellt aus Steinkohlentheer nach geheim gehaltener Methode einen Farbstoff dar, *Alizapurin*, welcher die Krappfarbstoffe an Schönheit und Feuer weit übertreffen soll. C. Köchlin nennt ihn den Krapp der Zukunft. *(Musterz. f. Färb., 1868. No. 20; Polyt. C.-Bl. 1869. 1534.)* — Nach Bolley giebt das Alizapurin beim Erhitzen ein dem Alizarin sehr ähnliches Sublimat und viel glänzende Kohle; die ersten Sublimate nähern sich in der Zusammensetzung mehr dem Alizarin, die letzten mehr dem Purpurin. *(Ind.-Ztg. 1869. 495.)* — Broenner und Gutzkow gewinnen *Krappfarbstoffe* nach folgendem Verfahren. Asphalt wird mit dem dünnen Antheile des Steinkohlentheers in überhitztem Dampfe destillirt, das Anthracen rectificirt und oxydirt (vorzugsweise durch 2 Th. Salpetersäure bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur), das Product gewaschen, in warmer Schwefelsäure gelöst und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd oder -Oxydul behandelt. Die Farbstoffe werden in kaltem oder kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Thonerdelösungen, alkalischen Laugen etc. gelöst, vorher aber zur Erhöhung der Ausbeute mit Alkali behandelt. Man fällt mit Säuren und krystallisirt oder sublimirt. Das Product sieht gelb, in Lösung roth. *(Musterz. f. Färb., 1869. No. 20; Polyt. C.-Bl. 1869. 1535.)*

Poulain hat Methoden zur *Darstellung von Anilinfarben* angegeben. Monochlorbenzol (durch Chlor in Gegenwart von Iod gewonnen) wird nitrirt und das Product durch Zink oder Eisen und Säure reducirt. In derselben Weise wird Chlortoluidin erhalten. 1 Th. Chloranilin und 2 Th. Chlortoluidin geben beim Erhitzen mit etwas Anilin oder Toluidin salz-

saures Rosanilin; 2 Th. Chloranilin und 1 Th. Chlortoluidin (oder Iod-, Bromanilin und Toluidin) geben Violet. *(Polyt. J., CXCIV. 453.)* — Einen *scharlachrothen Farbstoff* stellt man nach E. C P. Ulrich dar durch Erhitzen des Abdampfungsrückstandes einer Lösung von 4 Th. essigsaurem Rosanilin und 3 Th. salpetersaurem Blei auf 150—200°, bis er violet wird. Der mit schwefelsäurehaltigem Wasser bereitete und dann neutralisirte Auszug wird mit Kochsalz ausgefällt. Man erhält ihn auch durch einstündiges Kochen einer sauren Lösung von Perkin'schem Violet oder von Corallin mit einer oxydirenden Substanz (Wasserstoffsuperoxyd). Ein Rosafarbstoff entsteht aus dem scharlachrothen durch Erhitzen desselben mit Iodäthyl oder Iodmethyl in alkoholischer Lösung auf 150°. *(D. Industrieztg. 1869. No. 34; Polyt. C.-Bl. 1869. 1534.)*

Zur *Iodgrünfärberei auf Wolle* empfiehlt Th. Peters eine Lösung von 5 Pfd. teigförmigem Iodgrün, 10 Pfd. kaltem Wasser, 1/2 Pfd. englischer Schwefelsäure, noch 90 Pfd. kaltem Wasser und 3 Pfd. Salmiakgeist von 0,920 Dichte; die Mischung wird vor der Anwendung durch ein wollenes Tuch filtrirt. Sattere Nuancen giebt eine Lösung von 5 Pfd. Iodgrün in 10 Pfd. Wasser, 20 Pfd Spiritus und 2½ Pfd. Salmiakgeist. *(D. Ind.-Ztg. 1869. 493.)* — Russischgrün auf Filzhüten. *(Musterztg. f. Färb., 1869. No. 21; Polyt. J., CXCIV. 453.)*

Clayton, J., Mischung zum Verdicken und Fixiren von Anilinfarben. *(Mech. Mag., Oct. 1869; Polyt. J., CXCIV. 453.)*

Den Indigo aus Lumpen gewinnt man wieder, wenn man sie in schwacher Natronlauge einweicht und unter Druck kocht. Der Indigo wird dabei reducirt und scheidet sich an der Luft in sehr reinem Zustande ab. *(Ann. du Génie civil, 1869. 119; Polyt. C.-Bl., 1869. 1533.)*

Scoutetten, Conserviren und Aufbessern des Weins durch Elektricität. *(C. r. LXIX. 1121.)*

Liebig, J. v., Conservirungsflüssigkeit für Fleisch. *(D. Industrieztg., 1869. No. 36; Polyt. J., CXCIV. 456.)*

Koch, Verschmelzen der Bleierze auf dem Oberharze. *(Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen, XVII. 365.)*

Mansfeld'sche Ober-Berg- und Hütten-Direction, Bestimmung des Kupfergehaltes der Kupferschiefer *(Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen, XVII. 341.)*

Wedding, Nomenclatur des Stahls. *(Polyt. J., CXCIV. 499.)*

Bischof, C., Versuch einer empirischen, in Procenten ausgedrückten Werthstellung der feuerfesten Thone. *(Polyt. J., CXCIV. 420.)*

Um *Eisen zu amalgamiren* reinigt man es nach H Reinsch mit Salzsäure, bringt es in sehr verdünnte, mit etwas Salzsäure versetzte Kupfervitriollösung, bürstet den Kupferüberzug wieder ab und taucht es in eine sehr verdünnte salzsäurehaltige Sublimatlösung. Amalgamirtes Eisen rostet sehr schwer; in galvanischen Batterien giebt es einen stärkeren und gleichmässigeren Strom als gewöhnliches Eisen. *(Fürther Gewerbeztg.; Fortschr. XX. 196.)*

Antimonoid (Schweisspulver) besteht nach G. E Lichtenberg aus 4 Th. Eisendrehspänen, 3 Th. Borax, 2 Th borsaurem Eisenoxyd und 1 Th. Wasser. *(Dresdener Gewerbe-Ztg., II. No. 1; Polyt. C-Bl., 1869. 1533.)*

Ueber Allylverbindungen,

von

B. Tollens und A. Henninger; B. Tollens; Ph. de Clermont; B. Tollens und R. Weber; L. Henry; Alph. Oppenheim.

Allylalkohol von Tollens und Henninger. Bei der Darstellung von Ameisensäure nach der Methode von Lorin hat Tollens in Gemeinschaft mit Kempf *(Ztschr. f. Ch., N. F., II. 518.)* eine Substanz gewonnen, welche sich bei der späteren Untersuchung als Ameisensäureallyläther erwies. Im weiteren Verfolg dieser Thatsache haben nun Tollens und Henninger eine Methode aufgefunden, Allylalkohol in beträchtlichen Mengen darzustellen. Erhitzt man Oxalsäure mit Glycerin, so spaltet sie sich, wie Berthelot gefunden hat, in Kohlensäure und Ameisensäure,

und man erhält die Ameisensäure, wenn man das Product mit Wasser, oder nach LORIN nach Zusatz einer neuen Menge Oxalsäure destillirt. Erhitzt man aber das Gemisch, ohne Wasser oder Oxalsäure zuzusetzen, noch weiter, so wird das Glycerin von der von ihm zurückgehaltenen Ameisensäure reducirt und es bildet sich so Allylalkohol, welcher überdestillirt.

Um den Allylalkohol darzustellen, werden 4 Theile Glycerin mit 1 Theil krystallisirter Oxalsäure in einer Retorte erhitzt. Die Anfangs lebhafte Kohlensäureentwickelung lässt mit dem Steigen der Temperatur nach, wird aber wieder stärker, wenn ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer 190° zeigt und gleichzeitig tritt der reizende Geruch nach Allylalkohol auf. Die Vorlage wird nun gewechselt und die Destillation bis 260° fortgesetzt. Mit dem Allylalkohol gehen Ameisensäure-Allyläther, Acrolein, fortgerissenes Glycerin, Ameisensäure u. s. w. über. In der Retorte bleibt der Ueberschuss von Glycerin, welcher nöthig war, um zu verhindern, dass die Ameisensäure überdestillirte, ohne auf das Glycerin gewirkt zu haben. Dieser Rückstand kann zu einer neuen Operation verwendet werden. — Den Allylalkohol erhält man rein, wenn man die zwischen 190 und 260° übergegangene Flüssigkeit mit Pottasche trocknet, durch festes Kalihydrat vom Ameisensäure-Allyläther und vom Acrolein befreit, auf's Neue destillirt und die letzten Spuren Wasser durch eine Rectification über wasserfreiem Baryt entfernt. Die Ausbeute an Allylalkohol beträgt etwas mehr als den fünften Theil der angewandten Oxalsäure.

Der Allylalkohol C_3H_6O ist eine farblose Flüssigkeit von reizendem Geruch, der sich erst einige Zeit nach dem Einathmen bemerklich macht; er siedet bei 91° und wird bei —54° fest. Durch Pottasche lässt er sich nicht völlig entwässern. Seine Bildung erfolgt durch zwei aufeinander folgende Reactionen; zuerst entsteht Monoformin und dieses zersetzt sich darauf in Allylalkohol, Kohlensäure und Wasser:

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\O.COH\end{cases} = C_3H_5OH + H_2O + CO_2.$$

Vom Glycerin unterscheidet sich der Allylalkohol durch einen Mindergehalt von $(OH)_2$.

Das *Monoformin* wurde dem auf 190° erhitzten Gemisch von Glycerin und Oxalsäure durch Schütteln mit Aether entzogen. Der Aether hinterliess beim Verdunsten ein im Vacuum bei 165° siedendes Oel, das sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Allylalkohol und Kohlensäure zersetzte. Es ist neutral, spaltet sich aber durch Wasser unter Bildung von Ameisensäure. Die Analyse ergab sich der Formel $C_4H_8O_4$ annähernde Zahlen. — Das bei 245, 249 und 256° entweichende Gas bestand aus Kohlensäure mit 4—5 % Kohlenoxyd. *(Bull. Soc. chim., 2. sér. 394; C. r. LXVIII. 266; Ber. ch. G. II. 38.)*

Der Allylalkohol verbindet sich nach Versuchen von TOLLENS, wenn überhaupt, nur sehr langsam mit H_2 und es entsteht kein Isopropylalkohol, vielleicht aber normaler Propylalkohol.

Vom Allylalkohol, der längere Zeit mit einem grossen Ueberschuss Natriumamalgam oder mit Zink in Berührung gewesen war, ging der grösste Theil zwischen 91 und 95°, ein kleiner Theil zwischen 95 und 97° über; es kann also etwas *normaler Propylalkohol* gewesen sein.

Allylchlorür. Bei der Einwirkung von Chlor auf eine wässrige Lösung von Allylalkohol hat TOLLENS neben andern Producten eine bei 180—184° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_3H_6Cl_2O$ erhalten, welche bei der Behandlung mit Natriumamalgam, wie MORKOWNIKOFF's analoge Bromverbindung, wieder Alkohol zu liefern scheint. Um dieses Chlorür mit dem gleich zusammengesetzten Dichlorhydrin zu vergleichen, unterwarf TOLLENS das Dichlorhydrin einer wiederholten fractionirten Destillation und beseitigte so höhere und niedrigere Producte, konnte aber zwischen 171 und 185° keinen constanten Siedepunkt beobachten. Der grösste Theil ging zwischen 173 und 177° über, jedoch ein Theil auch bei 180—185°. In diesem letzteren ist vielleicht das aus Chlor und Allylalkohol entstandene Product enthalten, denn es scheint mit Natriumamalgam allylalkoholhaltige Producte zu liefern; nachgewiesen wurden sie durch den Geruch und durch die Bildung von

Acroleïn beim Behandeln mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Das eigentliche Dichlorhydrin vom Siedepunkte 174—176° liefert nach H. L. BUFF bekanntlich Isopropylalkohol. (*Ztschr. Ch., N. F., V. 174.*)

Allylbromür, C_3H_5Br, erhielt TOLLENS nach der schon von CAHOURS und HOFMANN angegebenen Methode durch Einwirkung von Bromphosphor auf Allylalkohol. Es bildete eine farblose Flüssigkeit von reizendem Geruche. Seine Dichte beträgt bei 0° 1,451, bei 15° 1,4358, bei 62° 1,3609; der Ausdehnungscoefficient beträgt also von 0—15° 0,0007136, von 15—62° 0,0011848. Die für 70° berechnete Dichtigkeit ist 1,3489 und das specifische Volumen 89,7; nach den von KOPP aufgestellten Regeln müsste das specifische Volumen 88,3 sein. Es siedet unter einem Drucke von 753 Mm. bei 70°.

Das Allybromür ist von dem Brompropylen von REYNOLDS verschieden, dessen Siedepunkt nach nicht veröffentlichten Bestimmungen von VOGT bei 54° liegt, erinnert aber in seinen Eigenschaften an das Allylchlorür von OPPENHEIM und an das Allyliodür; die Siedepunkte dieser drei Verbindungen zeigen dieselben Differenzen, wie sie in anderen Reihen beobachtet worden sind.

		Differenz		Differenz	
Allyl	C_3H_5Cl 44,5°	25,5°	C_3H_5Br 70°	31°	C_3H_5I 101°
Differenz	32,5°		29°		30°
Aethyl	C_2H_5Cl 12°	29°	C_2H_5Br 41°	30°	C_1H_5I 71°

Das Allylbromür zersetzt sich mit den Kali- und Silbersalzen; beim Erhitzen derselben mit Schwefelkalium entsteht bei 140° siedendes *Schwefelallyl* (Knoblauchöl).* Bei der Destillation von Allylbromür mit Sulphocyankalium entsteht Sulphocyanallyl, welches in jeder Hinsicht mit dem natürlichen Senföle identisch ist. Die der letzterwähnten entsprechende Reaction liefert in der Aethylreihe bekanntlich nicht die Senföle, sondern die diesen isomeren eigentlichen Sulphocyanäther. (*Bull. a. a. O. 396; C. r. LXVII. 1263. u. LXVIII. 268; Ber. chem. G. 40.*)

Allyliodür entsteht nach TOLLENS und HENNINGER leicht bei der Destillation von Allylalkohol mit Iod und rothem Phosphor.

Man destillirt langsam die Hälfte ab, setzt Wasser zu und treibt den Rest vollends über; unterlässt man den Zusatz von Wasser, so setzt man sich der Gefahr einer Explosion aus.

Bei der Behandlung mit Zink, Salzsäure und Alkohol giebt das Iodür Propylen. Diese Darstellungsweise des Propylens ist der von BERTHELOT mit Quecksilber und concentrirter Salzsäure vorzuziehen, weil sie schon in der Kälte verläuft und kein Iodür durch Verdunstung verloren geht. (*A. a. O.*)

Allylsulphür das äthylsulphokohlensaure Kalium soll sich nach CHANCEL bei 100° in Kaliumpentasulphid und ein Oel zersetzen, das mit Knoblauchöl identisch zu sein scheine. Die Reaction verlief also nach

$$2\ C_3H_5KS_3 = C_6H_{10}S + K_2S_5$$

Durch Wiederholung des Versuchs mit dem Natronsalze hat sich aber CLERMONT überzeugt, dass kein Schwefelallyl entsteht; es wurden überhaupt, ausser Schwefelkohlenstoff, keine bestimmten Producte erhalten.

Bei der trockenen Destillation von äthylsulphokohlens. Natrium ging zuerst Schwefelkohlenstoff über, dann höher siedende schwefelhaltige Producte. Bei der Rectification destillirte Alles schon unter 100°, es konnte also kein Schwefelallyl entstanden sein, da dieses erst bei 140° siedet. Durch fractionirte Destillation wurden verschiedene Portionen von ziemlich constantem Siedepunkte ge-

* Das Knoblauchöl verbindet sich mit Brom unter Bildung schöner farbloser Nadeln.

wonnen. Ein bei 95° siedendes Product gab bei der Analyse 48,34 p. c. Θ und 10,56 H, woraus sich keine einfache Formel ableiten lässt. In reichlicherer Menge war eine bei 71—75° siedende Substanz erhalten worden, welche 48,64 p. c Θ und 6,01 H enthält (Schwefeläthyl verlangt 53,33 p. c. Θ und 11,11 H).

Möglicher Weise verläuft die Reaction bei Anwendung des Kalisalzes anders.

Clermont bringt ferner einige schon 1844 und 1848 von Wertheim beobachtete, aber fast in Vergessenheit gerathene Thatsachen in Erinnerung, nämlich die, dass sich im rohen Knoblauchöle *Allyloxyd* vorfindet, und dass dieselbe Substanz beim Erhitzen von Senföl mit Natronkalk auf 120° entsteht. Nun geht das Allyloxyd beim Behandeln mit Iodphosphor in Allyliodür über, aus welchem Wurtz Glycerin erhielt. Man kann also vom Senföle oder vom Allyloxyd, die beide in der Natur vorkommen, zur Synthese des Glycerins gelangen, ohne sich des aus Glycerin dargestellten Allyliodürs bedienen zu müssen. (*C. r. LXVII. 1259.*)

Ameisensäure-Allyläther; von Tollens und Weber. Wie Eingangs bemerkt, hatten Tollens und Kempf bei der Darstellung von Ameisensäure mittels Oxalsäure und Glycerin neben der Ameisensäure eine Flüssigkeit von sehr reizendem Geruche erhalten, die sich als Ameisensäure-Allyläther erwies.

Bei der Rectification ging diese Substanz zuletzt über und bildete auf den ersten Destillaten eine ölige Schicht. Nach dem Waschen mit Wasser und kohlensaurem Kali und dem Trocknen mit Chlorcalcium stellte sie eine ätherartige hellgelbe Flüssigkeit von stark reizendem Geruche dar. Der grösste Theil derselben (nahezu ein Viertel) ging zwischen 82 und 85° über, der Siedepunkt stieg aber bis 120°. Die Analyse ergab 57,42 p. c. Θ und 8,10 H, Zahlen, welche denen des genannten Aethers nahe kamen (ber. 55,81 p. c. Θ und 6,98 H). Zieht man vom Siedepunkte des Essigsäure-Allyläthers 19 ab, so bleibt 84° als Siedepunkt des Ameisensäure-Allyläthers.

Trägt man festes Kalihydrat in die Flüssigkeit ein, so erfolgt unter Zischen eine lebhafte Reaction und es scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab; von der mit Wasser und Kohlensäure behandelten Flüssigkeit lässt sich ein Alkohol abdestilliren, der nach dem Trocknen mit Pottasche bei 98—100° siedet und einen reizenden, schwach aromatischen Geruch besitzt. Der Siedepunkt stimmt mit dem des Allylalkohols überein, bei der Analyse wurde aber zu wenig Kohlenstoff erhalten, wohl weil der Alkohol noch Wasser enthielt, wie Aehnliches von Linnemann beobachtet wurde. — Im Retortenrückstande konnte Ameisensäure nachgewiesen werden.

Tollens und Weber haben diese Untersuchung wieder aufgenommen. Sie erhielten eine constant bei 81—83° siedende Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung des Ameisensäure-Allyläthers besass. (Gef. 55,34 p. c. Θ und 7,62 H; 56,47 Θ und 7,50 H; ber. 55,81 Θ und 6,98 H.) Dieser Aether ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 17,5° eine Dichte von 0,9322 besitzt und unter 762 Mm. Druck bei 82—83° siedet. Durch Kalihydrat wird der Aether, vollständig durch Erwärmen im Wasserbade, verseift; aus 11 Grm. des Aethers wurden 7,72 Grm. mit Pottasche getrockneter Allylalkohol erhalten (ber. 7,42 Grm.). Durch Kali allein liess er sich nicht vollständig entwässern, er gab bei der Analyse immer zu wenig Kohlenstoff (gef. 59,86 p. c. Θ und 10,32 H, 59,09 Θ und 10,51 H; ber. 62,07 Θ und 10,34 H.) Um alle Zweifel zu heben, wurde der Alkohol in das Iodür verwandelt.

Der Alkohol wurde mit Iod und rothem Phosphor destillirt, das gelbliche Destillat mit Kalilauge entfärbt, mehrmals gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet; es wurden 20,7 Grm. Iodür aus 13 Grm. Alkohol erhalten. Das Iodür siedete unter 762 Mm. bei 101—102°, besass einen reizenden, nicht sehr unangenehmen Geruch und wurde im Schutze vor Licht und Luft oder bei der Destillation nur wenig gelb. Beim Schütteln desselben mit Quecksilber und einer Spur Iod verwandelte es sich, namentlich beim Erwärmen, in eine hellgelbe, fast feste Masse.

Die aus dem Kalisalze nach Zusatz von Schwefelsäure abdestillirte Säure gab ein in schönen Prismen krystallisirendes Barytsalz mit 59,78 p. c. Ba; der ameisensaure Baryt verlangt 60,35 p. c.; das Kalisalz reducirte Silber- und Quecksilbersalze. (*Bull. de la Soc. chim., 2. sér., T. 10. p. 83*).

Tollens und Henninger haben auch versucht, die Reaction der Ameisensäure auf Alkohole zu verallgemeinern. Die einatomigen Alkohole Amylalkohol und

Phenol zersetzen sich jedoch noch nicht bei 280°, es entsteht kein Diamyl und kein Diphenyl. Der *Mannit* dagegen wird reducirt, es entweicht Kohlensäure und es destillirt ein gelbliches, bei 250—270° siedendes Oel vom Geruche der Parasorbinsäure. (*A. a. O.*)

Diallyl; von HENRY. Das Diallyl verbindet sich leicht mit Untersalpetersäureanhydrid N_2O_4. Bringt man in eine mit Eis und Kochsalz gekühlte Lösung des Kohlenwasserstoffs in absolutem Aether nach und nach das Anhydrid, so entfärbt es sich sofort, die Flüssigkeit vermindert sich beträchtlich, scheidet nach und nach grosse Krystalle von der Formel $C_6H_{10}(NO_2)_4$ ab. Solche Verbindungen eines Kohlenwasserstoffs mit Untersalpetersäureanhydrid sind nur noch zwei bekannt, nämlich die Verbindung $C_5H_{10}(NO_2)_2$ von GUTHRIE und das Aethylennitrür $C_2H_4(NO_2)_2$ von SEMENOF. Es lässt sich erwarten, dass auch noch andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe nach dieser Methode dergleichen Verbindungen geben werden.

Das Diallyl verbindet sich auch mit unterchloriger Säure. Das Diallyl, das leichter als Wasser ist, verwandelt sich dabei unter beträchtlicher Wärmeentwickelung in ein fettes Oel, das schwerer als Wasser ist. Dieser Körper ist das Dichlorhydrin: $C_6H_{10}\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\ Cl_2\end{matrix}\right.$. Nimmt man für das Allyl C_3H_5 die mögliche und selbst wahrscheinliche Formel $\begin{matrix}CH_2\\ CH\\ CH_2\end{matrix}$ an, so würde sich die Zusammensetzung dieses Hexylendichlorhydrins sehr gut ausdrücken lassen durch $\begin{matrix}CH<\begin{matrix}CH_2—HO\\ CH_2— Cl\end{matrix}\\ | \\ CH<\begin{matrix}CH_2— Cl\\ CH_2—HO\end{matrix}\end{matrix}$. Das Diallyl ist äquivalent 2 Mol. Aethylen und die erwähnte Reaction ganz analog der der unterchlorigen Säure auf Aethylen C_2H_4. (*Ber. ch. G. II. 279.*)

Die *Siedepunkte der Allylverbindungen.* OPPENHEIM hebt hervor, dass die isomeren Allylbromür und Brompropylen einen Siedepunktsunterschied von 16° (70 —54) zeigen. Für das Chlorallyl (Siedep. 44,5°) und das Chlorpropylen (Siedepunkt 23°) hat OPPENHEIM den Unterschied = 21,5° gefunden und für gewisse Chlorüre und Chlorobromüre, die sich von ihnen ableiten, steigt die Differenz noch höher, jedoch nicht über 25°. Man erhält durch Addition:

aus	Siedep.	aus	Siedep.	Differenz
Chlorallyl	44,5°	Chlorpropylen	23°	21,5°
Propylenchlorür	96°	Methylchloracetol	73°	23°
$C_3H_5ClBr_2$	195°	$C_3H_5ClBr_2$	170°	25°
C_3H_4ClBr	126°?	C_3H_4ClBr	105°	21°

Interessant ist auch der Vergleich der Siedepunkte der Allylverbindungen mit denen der (um ein Kohlenstoffatom ärmeren) Aethylverbindungen

	Siedep.		Siedep.	Diff.
Chloräthyl	11°	Chlorallyl	44,5°	33,5
Iodäthyl	72,2	Iodallyl	103	30,8
Bromäthyl	40,7	Bromallyl	70	29,3

Der Siedepunkt des Chloräthyls und des Iodäthyls differirt um 61,2° und der des Bromäthyls liegt von dem des Iodürs um 31,5°, von dem des Chlorürs um 29,7° entfernt, also nahezu in der Mitte zwischen beiden. Dieselbe Erscheinung findet sich auch bei den entsprechenden Methyl- und Butylverbindungen. Zwischen den Siedepunkten des Iodallyls und Chlorallyls existirt eine nahezu ebenso grosse Differenz (58,5°); dagegen liegt hier der Siedepunkt des Bromürs dem des Chlorürs um fast 8° näher als dem des Iodürs. Diese, sowie die oben angedeutete Unregel-

mässigkeit würde verschwinden, wenn der Siedepunkt des Bromallyls nicht 70°, sondern etwa 73° wäre. Ob diese Unregelmässigkeit daher rührt, dass dem untersuchten Bromallyl noch etwas Bromisopropyl beigemengt war, oder ob es sich dabei um eine feinere Isomerie handelt, ähnlich der, welche WURTZ in der Amylreihe aufgefunden hat, muss vorläufig dahingestellt bleiben. (*Ber. ch. G. II. 46.*)

TOLLENS hat den Siedepunkt des Allylbromürs nochmals mit grosser Sorgfalt bestimmt und ihn völlig constant bei 70—71,5° (772,6 Mm.) gefunden; die frühere Angabe (70—73°) bezog sich auf 753,3 Mm. Die Thermometer waren mit einem von TOLLENS geprüften Normalthermometer von ALVERGNIAT verglichen worden. Das Allylbromür siedet also unter 760 Mm. bei 70—71°. Ein Gehalt des Allylbromürs an Isopropylbromür ist nicht denkbar, da der nach TOLLENS dargestellte Allylalkohol keinen Isopropylalkohol enthielt. Jedenfalls hätte TOLLENS dann auch den Siedepunkt des Allylchlorürs niedriger finden müssen als OPPENHEIM, aber er lag entschieden höher, nämlich bei 46—47,5° unter 772,5 Mm.

Das Allylchlorür war aus Allylalkohol und Phosphorchlorür dargestellt; es gab bei der Analyse 46,86 p. c. Ɵ und 6,67 H statt 47,06 Ɵ und 6,54 H. Ein aus Allylalkohol und Salzsäure dargestelltes Chlorür siedete unter 756,9 Mmtr. bei 45,5—47°. Wie OPPENHEIM selbst angiebt, hat er sein Chlorür nicht absolut-rein erhalten.

Die Siedepunkte der fraglichen Allylverbindungen sind nun folgende

$Ɵ_3H_5Cl$		$Ɵ_3H_5Br$		$Ɵ_3H_5I$
46—47,5°	(24°)	70—71°	(31°)	101—102°

welche merkwürdiger Weise ganz mit denen der wahren Propylverbindungen zusammenfallen

$Ɵ_3H_7Cl$	$Ɵ_3H_7Br$	$Ɵ_3H_7I$
44—48°	68—72°	101,5
SCHORLEMMER	LINNEMANN	LINNEMANN
	71—71,5°	104,5
	FITTIG	PIERRE u. PUCHOT.

Es sind also für diese Verbindungen die besprochenen Differenzen sicher ungleich und dasselbe findet sich bei Isopropyl-, Butyl-, Amyl-, Benzol-, Silicium- und vielen anderen sehr genau untersuchten Haloidverbindungen. Nur bei wenigen, z. B. den Methyl-, Aethyl-, Acetylderivaten ist diess nicht der Fall. Jedenfalls ist also die These von der allgemeinen Gleichheit der Differenzen nicht haltbar.

Beim Zusammenstellen der Siedepunkte der besprochenen Verbindungen sind TOLLENS andere Beziehungen aufgefallen, welche von vielen Beobachtern (bes. KOLBE und KOPP) besprochen, jedoch noch nicht so bestimmt formulirt worden sind; sie scheinen auf evidente Weise für die Richtigkeit einiger in der letzten Zeit aufgestellten Formeln zu sprechen. ERLENMEYER (*C.-Bl. 1868. 361.*) hat aus dem chemischen Verhalten des Butyl- und Amylalkohols, namentlich beim Oxydiren, geschlossen, dass sie die Gruppe Isopropyl enthalten, also nicht mit dem normalen, sondern mit dem Isopropyl homolog sind. Zu denselben Schlüssen führt die Vergleichung der Siedepunkte derselben, ihrer Derivate und der entsprechenden Säuren. Die Siedepunkte des Butyl- und des Amylalkohols liegen um so viel unter demjenigen, welche die Theorie der homologen Reihen fordert, als die Differenz beträgt zwischen den Siedepunkten der entsprechenden Propyl- und Isopropylverbindungen.

	Siedep.	Diff.
$ƟH_3Br$	13°	
		27,7°
$Ɵ_2H_5Br$	40,7°	
		30,3°
$Ɵ_3H_7Br$	71°	

Iso-	Siedep.	Diff.
$Ɵ_3H_7Br$	61°	
		28°
$Ɵ_4H_9Br$	89°	
		30°
$Ɵ_5H_{11}Br$	119°	

	Siedep.	Diff.		Siedep.	Diff.
CH_3OH	60°				
		18°			
C_2H_5OH	78°				
		20°			
C_3H_7OH	98°		C_3H_7OH	86°	
					22°
			C_4H_9OH	108°	
					21°
			$C_5H_{11}OH$	129°	
					22°
			$C_6H_{13}OH$	148—154°	

Die Differenz zwischen dem Siedepunkte des Propylbromürs und Isopropylbromürs beträgt 10°, zwischen den entsprechenden Alkoholen 12°.

Dieselbe Erscheinung bieten auch die neuen aufs Neue von LANDOLT genau bestimmten Siedepunkte der fetten Säuren dar.

Ameisensäure	100°				
		19°			
Essigsäure	119°				
		2[illegible]			
Propionsäure	140°				
		22°			
Buttersäure	162°		Isobuttersäure	150—152°	
					25°
			Baldriansäure	175°	
					23°
			Capronsäure	198°	

Differenz zwischen Siedepunkt der Buttersäure und Isobuttersäure = 10°.

In der Reihe der Alkohole ist der Butylalkohol der erste, in der der Säuren die Baldriansäure die erste, welche, durch Gährung gebildet, die normale Structur verlässt. Dies sind die ersten Glieder der Reihen, welche auf diese Weise eine compactere Gestalt annehmen; denn es ist die Ausdehnung z. B. der Formeln des normalen und des Isopropylalkohols

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{array} \text{ und } \begin{array}{l} CH_3 \\ CH.OH \\ CH_3 \end{array}$$ gleich, dagegen sind im Gährungsbutylalkohol $$\begin{array}{l} CH\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right. \\ CH_2.OH \end{array}$$

die Kohlenstoffatome mehr in einander geschoben als im normalen Butylalkohol

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2.OH. \end{array}$$

Dieselbe Betrachtung lässt sich auch für die Baldriansäure anstellen. Die Siedepunkte der höhern Glieder scheinen nach SCHORLEMMER weitere Complicationen anzudeuten, doch wäre es verfrüht, weitere Schlüsse zu ziehen. Es scheint in der Natur die Tendenz zu liegen, die Atomgruppen möglichst compact, abgerundet, zu ordnen. (*Bull. Soc. chim., 2. sér. XI. 398*; *Ber. ch. G. II .82.*)

Ueber Pyridinbasen,

von

TH. ANDERSON; A. BAEYER.

Bei der Einwirkung von Natrium auf Picolin erhielt ANDERSON eine neue Basis, Parapicolin, das dieselbe Zusammensetzung wie das Picolin hatte, aber aus zwei Mol. Picolin gebildet zu sein schien: $C_{12}H_{14}N_2$. Der hohe Siedepunkt desselben, sowie seine Geneigtheit, sich in hoher Temperatur zu zersetzen, machten die Dampfdichtebestimmung und somit die Bestätigung der Formel unmöglich. Um hierüber ins Klare zu kommen, wiederholte ANDERSON den Versuch mit Pyridin.

Trockenes Pyridin wurde mit etwa $^1/_5$ seines Gewichts klein geschnittenen Natriums in einem Kolben mit langem Condensationsrohre zum Sieden erhitzt. Mit dem Ansteigen der Tempertaur bedeckte sich das Natrium mit einem braunen Ueberzuge und in der Flüssigkeit erschienen rothe Streifen, die indess bald wieder verschwanden; nach einigen Stunden war die ganze Flüssigkeit in eine dunkelbraune oder schwarze, in der Wärme zähflüssige, nach dem Erkalten feste und spröde

Masse umgewandelt. Ein grosser Theil des Natriums bleibt unangegriffen und wird bei günstigem Verlaufe der Reaction in einem oder zwei Klumpen vorgefunden, die sich leicht vom Harze trennen lassen. Das vom Natrium möglichst befreite Product wird in kleinen Portionen in Wasser geworfen, das, von vorhandenem Aetznatron, bald alkalische Reaction annimmt. Unverändertes Pyridin macht sich durch seinen starken Geruch bemerklich und das Harz verwandelt sich langsam in ein dickes klebriges dunkelbraunes Oel, das in Wasser ganz oder fast ganz unlöslich ist und sich auf dem Boden absetzt. Dasselbe wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Wasserstoffstrome, am besten unterhalb seines Siedepunkts, destillirt. Zuerst geht etwas Pyridin über zugleich mit einer kleinen Menge leichten, in Wasser unlöslichen Oels, das dem Pyridin ähnlich, aber doch deutlich anders riecht, und ein Gemisch mehrerer Basen zu sein scheint. Wenn die Temperatur steigt, geht ein dickes schweres Oel über, das einen eigenthümlichen, keineswegs stechenden, sondern schwachen, manchmal dem Russe ähnlichen Geruch besitzt. Bei weiterer Destillation erscheinen Krystalle im Retortenhalse. Zu einem gewissen Zeitpunkte wird das Destillat fast fest und die übergegangene Flüssigkeit setzt Krystalle ab. Gegen Ende der Destillation treten etwas Ammoniak und sehr flüchtige Basen auf, offenbar durch Zersetzung des übergehenden Oels. In der Retorte bleibt eine dunkle Harzmasse, die durch Erhöhung der Temperatur, doch nicht ohne grossen Verlust durch Zersetzung, übergetrieben werden kann; als Rückstand bleibt dann Kohle. Die Krystalle wurden aus dem Retortenhalse genommen und das flüssige Destillat in eine Kältemischung gestellt, wobei sich reichlich Krystalle absetzten, die abgepresst und aus Wasser und Alkohol so lange umkrytallisirt wurden, bis sie nicht mehr nach dem Oele rochen.

Dieselben Producte erhält man mit grösserer Bestimmtheit, wenn man das Pyridin mit dem Natrium nicht erhitzt; nur nimmt die Reaction mehr Zeit in Anspruch und verläuft etwas anders. Der braune Ueberzug des Natriums und die rothen Streifen erscheinen zwar Anfangs auch, aber das Pyridin wird nicht braun, sondern behält seine Farbe. Das Natrium überzieht sich mit einer dunklen Kruste, die nach 2—3 Tagen an Menge das Natrium übertrifft, spröd ist und manchmal Neigung zeigt, sich in Schichten zu spalten. Das Pyridin wird gelblich und enthält dann eine kleine Menge in Wasser unlösliches Oel. Wenn die Reaction zu Ende zu sein scheint, giesst man die Flüssigkeit ab und wäscht das Natrium zur Entfernung des Oels mit etwas reinem Pyridin. Die Kruste wird dann so vollständig wie möglich vom Natrium abgelöst und in Wasser geworfen, wobei ein dunkelgrünes, fast schwarzes Pulver zu Boden sinkt, das man vom Natron frei wäscht; an der Luft verwandelt es sich in eine schneeweisse, aus verworrenen Krystallen bestehende Masse, welche mit der oben erwähnten identisch ist.

Die so erhaltene Substanz ist *Dipyridin.* Dasselbe bildet weisse, bei 108⁰ schmelzende, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Krystalle. Bei 100⁰ verflüssigt es sich langsam und sublimirt in hoher Temperatur unverändert in langen Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in siedendem und beim Erkalten erfüllt sich die Flüssigkeit mit Nadeln; löst sich leicht in Alkohol und in Aether, die siedend bereiteten Lösungen scheiden beim Erkalten Nadeln ab. Es löst sich auch in Pyridin und in ätherischen Oelen. Aus den flüchtigen Oelen, mit denen es bei der Darstellung überdestillirt, krystallisirt es in kurzen dicken vierseitigen Prismen, die, in der Flüssigkeit durchsichtig, ausserhalb derselben trüb werden. In reinem Zustande ist es geruchlos. Die Substanz ist sehr beständig. Durch Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure wird sie nicht zersetzt. Ammoniak oder Kali fällen sie aus den Lösungen in Säuren in kleinen Krystallen. Ihre wässrige Lösung giebt keinen Niederschlag mit schwefelsaurer Magnesia, Zink, Nickel, essigsaurem Blei und Eisenchlorid; dagegen giebt sie mit schwefelsaurem Kupfer einen blass bläulich weissen Niederschlag, mit Sublimat einen weissen amorphen, in siedendem Wasser unlösliches Präcipitat und mit salpetersaurem Silber einen weissen, in kaltem Wasser unlöslichen, in heissem Wasser wenig löslichen Niederschlag; aus der heissen wässrigen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab. Am charakteristischsten sind jedoch die Reactionen mit den Blutlaugensalzen. Setzt man einige Tropfen Kaliumferrocyanür zu einer nicht zu verdünnten Lösung von salzsaurem Dipyridin, so entsteht ein blasser Niederschlag, der sich schnell in einen schmutzig indigoblauen verwandelt, während er zugleich an Masse zunimmt; hat man die Concentration richtig getroffen, so besteht der Niederschlag ganz aus sehr kleinen nadelförmigen, dunkel indigblauen Krystallen. Diese lösen sich in heissem Wasser und bilden eine sehr dunkle, aber etwas matte purpurfarbne Lösnng, scheiden sich beim Erkalten aber wider aus; setzt man aber das Kochen einige Zeit fort, so scheinen sie sich zu verändern, denn die Flüssigkeit behält bei gewöhnlicher Temperatur

ihre rothe Farbe, während sich noch ein grosser Theil der Substanz in Krystallen absetzt. Eine kalt gesättigte wässrige Lösung von Dipyridin giebt mit Ferrocyankalium keinen Niederschlag; fügt man aber der Mischung 1—2 Tropfen Salzsäure hinzu so erscheint sofort der dunkle krystallinische Niederschlag, der sich leicht in überschüssiger Salzsäure löst. Ferridcyankalium bringt in salzsaurem Dipyridin nicht sofort eine Veränderung hervor; beim Stehen überkleidet sich jedoch die Wand des Gefässes mit kleinen schwefelgelben stark glänzenden Prismen. Die siedend heisse Lösung nimmt eine dunkle Färbung an und es tritt theilweise Zersetzung ein. Das im Wasserbade getrocknete Dipyridin besitzt die Zusammensetzung des Pyridins, C_5H_5N, aber nach der Dampfdichte die Formel $C_{10}H_{10}N_2$.

Bei der Verbrennung gef. 75,74 p. c. C und 5,94 H, 76,94 C und 6,33 H; ber. 75,94 C u. 6,33 H. — Dampfdichte gef. 5,92, ber. 5,46.

Das *Platinsalz*, ein gelbes krystallinisches, wenig lösliches Pulver, entspricht der Formel $C_{10}H_{12}N_2Cl_6Pt$ (gef. 20,78 C, 2,48 H, 34,03—34,12 Pt). — *Salzsaures* Dipyridin, $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$, wird am besten erhalten durch Zusatz von wenig überschüssiger Salzsäure zu der wässrigen Lösung der Basis und Eindampfen zur Krystallisation, Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser. Platte, in Wasser, namentlich in heissem, leicht lösliche, in Aether unlösliche Nadeln. Das Salz hält leicht überschüssige Salzsäure zurück und wird für die Analyse zweckmässig bei 130° getrocknet. — *Schwefelsaures* Dipyridin, $C_{10}H_{10}N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Dipyridin wird in geringem Ueberschusse zu verdünnter Schwefelsäure gesetzt und die Lösung fast zur Trockne verdunstet; beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die mit Alkohol gewaschen werden, in welchem sie sich kaum lösen, und aus Wasser umkrystallisirt werden. Nadelförmige, in feuchter Luft zerfliessliche Krystalle. Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz gab 26,85 p. c. Schwefelsäure, ber. 27,39. — Das *salpetersaure* Salz, $C_{10}H_{10}N_2.2HNO_3$, wird wie das salzsaure Salz erhalten. Schwach gelbe, in Wasser mässig lösliche Nadeln. Bei 100° wird es orangefarben, ohne seine Zusammensetzung merklich zu ändern. — *Salzsaures Chlorzink-Dipyridin*, $C_{10}H_{10}N_2.2HCl.ZnCl_2$, scheidet sich nach einiger Zeit in kleinen Prismen aus, wenn ein Gemisch von Salzsäure und Chlorzink zu Diypridin gesetzt wird; Zusatz von Alkohol oder Aether befördert die Krystallisation. Diese Verbindung kann auch aus dem bei der Destillation erhaltenen Gemische von Dipyridin und Oel erhalten werden, wenn man Salzsäure und Chlorzink sowie viel Alkohol zu demselben setzt und rührt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Verbindung rein. Dieses Verfahren lässt sich auch zur Trennung der beiden Basen verwenden. Das Salz bildet weisse Nadeln, löst sich in 8 Thl. Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether. Ueberschüssiges Kalihydrat scheidet die reine Basis in kleinen Krystallen ab — *Salpetersaures Dipyridin-Silber*, $C_{10}H_{10}N_2(HNO_3)_2(AgNO_3)_2$, erhält man am besten durch Zusatz von überschüssigem salptersauren Silber zu dem salzsauren Salze in der Wärme; beim Erkalten des Filtrats setzen sich glänzende, in Wasser wenig lösliche Nadeln ab. Die Verbindung kann nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden; einmal wurde 35,09 p. c. Ag gefunden (ber. 34,61). — *Palladiumchlorid-Dipyridin* entsteht als orangefarbener Niederschlag beim Mischen beider Chloride.

Iodwasserstoff-Diäthyl-Dipyridin, $C_{10}H_{10}N_2(C_2H_5I)_2$, entsteht leicht bei halbstündigem Erhitzen von Dipyridin mit Iodäthyl auf 100°. Glänzende, wenn nicht der Luft ausgesetzt, farblose Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, viel weniger in Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen mit Chlorsilber giebt diese Verbindung das Chlorid, welches durch Platinchlorid in sehr wenig löslichen, rothen Nadeln $C_{10}H_{10}N_2(C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ gefällt wird. — Diäthyldipyridin bildet, wenn es aus dem Iodid durch Silberoxyd abgeschieden wird, eine stark alkalische, gewöhnlich rothe oder purpurrothe Lösung, die beim Verdunsten einen dunklen nicht krystallisirenden Rückstand lässt. Offenbar gehört es zu den Ammoniumbasen.

Dibrom-Dipyridin, $C_{10}H_8Br_2N_2$, fällt als weisses, in Wasser unlösliches, in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leichter lösliches Pulver, wenn Brom zu der Lösung des salzsauren oder bromwasserstoffsauren Dipyridins gesetzt wird; krystallisirt aus heissem Alkohol in flachen Nadeln. Beim Zusatze von zu viel Brom sind die Nadeln roth. Die Verbindung besitzt sehr schwach basische Eigenschaften, und ist einigermassen unbeständig; beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure scheint sich die ursprüngliche Basis mehr oder weniger vollständig wieder zu bilden.

Die Platinverbindung des Dibromdipynidins konnte nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten werden. — Die Platinverbindung der mit Salzsäure gekochten Basis enthielt 32,39 und 33,53 p. c. Pt, während das Platinsalz des Dibromdipyridins 30,94 p. c., das des Dipyridins selbst 34,68 Pt verlangt.

Die *ölförmige Basis*, aus welcher das Dipyridin auskrystallisirt war, wurde so oft destillirt und abgekühlt, als sich noch Dipyridin absetzte. Sie bildete dann ein dickes, blass gelbes Oel, war schwerer als Wasser und roch eigenthümlich, aber ganz anders als Pyridin. Es löste sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether, siedet in hoher Temperatur, und zersetzt sich bei schneller Destillation theilweise, wobei sie eine kleine Menge, wie es scheint, ein Gemenge verschiedener Basen von stechendem Geruche und geringer Löslichkeit in Wasser liefert. Bei vorsichtiger und unterhalb des Siedepunktes ausgeführter Destillation geht die Basis unverändert über. Sie löst sich in Säure und bildet Salze, von denen die meisten jedoch nicht krystallisiren, sondern zu gummiartigen Massen eintrocknen. Zur Analyse wurde sie über Chlorcalcium getrocknet, destillirt und der erste Theil des Destillats entfernt. Sie hatte die Zusammensetzung des Pyridins, C_5H_5N (gef. 76,59 p. c. C und 6,94 H, 75,51 C und 6,98 H; ber. 75,94 C und 6,33 H). Das Platinsalz entsprach der Formel $(C_5H_5NHCl)_2PtCl_4$ (gef. 33,94, ber. 34,68 p. c. Pt). Die Basis ist also ein anderes Polymeres des Pyridins. Da sich die Dampfdichte aber nicht bestimmen lässt, ihre Salze nicht krystallisiren und wahrscheinlich, wie das Platinsalz, denen des ursprünglichen Pyridins entsprechen werden, so lässt sich nicht bestimmt ermitteln, welches Polymeres die Verbindung sein wird. Ihr Siedepunkt liegt nun aber sicher tiefer als der des Dipyridins, und so scheint es, dass diese Basis dem Dipyridin isomer ist.

Das *leichte Oel*, das bei der ersten Darstellung des Dipyridins überging, bestand aus einem Gemenge mehrer vom Pyridin verschiedener Basen.

Das Oel wurde nach dem Trocknen fractionirt, wobei es in 5 Portionen geschieden wurde, welche übergegangen waren bei 225—240° F., 270—290° F., 291° F., 287—291° F. u. 291—360° F. Diese Fractionen, welche indess keine reinen Substanzen, sondern Gemische waren, gaben bei der Analyse

C	75,51	75,36	76,18	74,23	77,47
H	8,46	8,71	8,13	8,58	8,47
N	16,03	15,93	15,69	17,19	14,06

Nach folgenden Formeln berechnet sich dagegen

	C_5H_5N	C_6H_7N	C_5H_7N	C_6H_9N
C	75,94	77,42	74,04	75,75
H	6,33	7,53	8,64	9,47
N	17,73	15,05	17,32	14,78

Es ergiebt sich aus den Analysen, dass die Basen mehr Wasserstoff enthalten als das Pyridin und seine Homologen, womit auch mehrere Platinbestimmungen übereinstimmen, so dass also eine Reihe Basen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-3}N$ zu bestehen scheinen, was sich aber wegen Mangel an Substanz nicht entscheiden lässt.

Bei der Darstellung des Dipyridins nach der zweiten Methode wurde eine schwarze oder dunkelgraue Substanz als amorphes in Wasser ganz unlösliches Pulver erhalten, das sich an der Luft schnell in reines krystallinisches Dipyridin verwandelte. Als eine Natriumverbindung, wofür sie Anderson Anfangs zu halten geneigt war, erwies sie sich nicht, ihre Eigenschaften entsprachen vielmehr einer Wasserstoffverbindung des Dipyridins, $C_{10}H_{12}N_2$, so dass sie sich zum Dipyridin verhalten würde, wie das Ammonium zum Ammoniak. In diesem Falle könnte sie in Berührung mit Salzsäure Wasserstoff entwickeln, was jedoch nicht der Fall war; sie gab in diesem Falle einen bräunlichen Niederschlag, während das graue Pulver verschwand.

Die zahlreichen Versuche, welche die Bildung des Dipyridins nach der ersten Methode aufklären sollten, haben zu keinem Resultate geführt; offenbar ist der Vorgang dabei sehr complicirt und eine Zahl der Producte sind secundär. Wahrscheinlich bildet sich Anfangs Natriumdipyridin, $C_{10}H_8Na_2N_2$, wofür die Entwicklung von Wasserstoff während des Processes spricht. Die Menge des auftretenden Wasser-

stoffs ist jedoch nur gering im Vergleich zu dem verbrauchten Natrium, so dass ein grosser Theil des Wasserstoffs in Verbindung gehen müsste. Auf diese Weise könnten die leichten Basen entstehen, wenn sie nicht in zu geringer Menge gebildet würden. Beim ersten Verfahren mögen also verschiedene secundäre Reactionen statt finden, welche den Process sehr compliciren; durch Abänderung des zweiten Verfahrens wird sich aber hierüber wohl Licht verbreiten lassen. (*Journ. chem. soc., 2. ser. VII. 406.*)

Bayer hat durch Destillation von Acroleinammoniak *Picolin* erhalten.

Das Destillat besteht aus einer wässerigen ammoniakalischen Flüssigkeit und einem basischen Oele. Claus fand die Zusammensetzung des Platinsalzes dieser Basis $NC_6H_8Cl.PtCl_2$, die Eigenschaften derselben zeigten aber nicht die geringste Aehnlichkeit mit denen des Picolins. In dem wässrigen, von Claus nicht untersuchten Destillate ist aber eine beträchtliche Menge Picolin enthalten, das als Oel aufschwimmt, wenn man die Flüssigkeit mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt und dann mit Kalilauge versetzt.

Dieses Picolin hat ganz dieselben Eigenschaften, wie das aus Thieröl oder Steinkohlentheeröl gewonnene. Es wird weder von Chromsäure noch von Salpetersäure angegriffen, löst sich in Wasser und besitzt denselben eigenthümlichen Geruch. Das Platinsalz, $NC_6H_7.HCl.PtCl_2$, verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in die von Anderson beschriebenen Salze. Sehr wahrscheinlich ist daher das von Claus untersuchte Oel ein isomeres Condensationsproduct des Picolins, ähnlich wie das Parapicolin.

Das Picolin bildet sich bei der trocknen Destillation thierischer Stoffe demnach in der Weise, dass das aus den Fetten entstehende Acroleïn mit Ammoniak in hoher Temperatur in Berührung kommt. Wahrscheinlich hat das Picolin aus den Steinkohlen einen ähnlichen Ursprung aus pflanzlichen und thierischen Substanzen. Aus Acroleïn und Ammoniak bildet sich das Picolin nach

$$2C_3H_4O + NH_3 = NC_6H_7 + 2H_2O.$$

Das Acroleïnammoniak ist ein intermediäres Product, da es nach den Analysen von Hübner und Geuther sowie denen von Claus durch Austritt von H_2O aus 2 Acroleïn und 1 Ammoniak entsteht. Die Bildung des Picolins erfolgt also in zwei Abschnitten:

$$\begin{aligned} 2C_3H_4O + NH_3 &= NC_6OH_9 + H_2O \\ NC_6OH_9 &= NC_6H_7 + H_2O. \end{aligned}$$

Da die ölige Basis von Claus ein Isomeres des Picolins ist, so drückt die letztere Gleichung auch die Bildung dieses Körpers aus. (*Ber. ch. G. II. 355.*)

Picolin bildet sich nach Baeyer auch bei starkem Erhitzen von Tribromallyl mit alkoholischem Ammoniak; vorher entsteht das von Simpson entdeckte Dibromallylamin:

$$2C_3H_5Br_3 + NH_3 = N\begin{cases} C_3H_4Br \\ C_3H_4Br \\ H \end{cases} + HBr$$

$$N\begin{cases} C_3H_4Br \\ C_3H_4Br \\ H \end{cases} = N \left\langle \begin{matrix} C_3H_4 \\ C_3H_3 \end{matrix} \right\rangle + 2HBr$$

Da das Picolin eine tertiäre Basis ist, so muss das eine Bromatom den noch am Stickstoff haftenden Wasserstoff wegnehmen und eine doppelte Bindung des Stickstoffs mit der einen Kohlenwasserstoffgruppe veranlassen, während zu gleicher Zeit das zweite Bromatom die beiden Kohlenwasserstoffe unter einander vereinigt.

Das von Baeyer und Ador (*C. Bl. 1868. 1072.*) beschriebene *Aldehydin* ist ohne Zweifel ein Homologes des Picolins. Bei der Bildung des Aldehydins treten

offenbar zuerst zwei Aldehyde zusammen, und geben Krotonaldehyd (*C.-B. 1869. 852*) und dieser dann mit Ammoniak das Oxytetraldin von Schiff. Der Krotonaldehyd verhält sich also gerade wie sein Homologes, das Acroleïn.

$$2C_4H_6O + NH_3 = C_8H_{13}NO + H_2O.$$

Diese vom Aldehydammoniak ganz verschiedenen sauerstoffhaltigen Basen kann man mit Schiff Oxaldine nennen. Die höheren Glieder derselben entstehen gewiss durch weitere Condensation, so dass das Oxypentaldin von Schiff wahrscheinlich entsteht nach

$$C_6H_8O + C_4H_6O + NH_3 = NC_{10}H_{15}O + H_2O.$$

Beim Erhitzen gehen diese Oxaldine unter Wasserverlust in Basen der Picolinreihe über:

$$\underset{\text{Oxytetraldin}}{C_8H_{13}NO} = \underset{\text{Collidin (Aldehydin)}}{C_8H_{11}N} + H_2O$$

Auch nach seinen Eigenschaften erscheint das Aldehydin als Homologes des Picolins.

Es riecht ähnlich, aber angenehmer wie das Picolin, bildet ein in Wasser unlösliches Oel und giebt mit Säuren schwierig krystallisirende Salze. Siedep. 178—180°. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es nicht verändert, beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure bräunt es sich nur langsam. Es fällt salpetersaures Blei, aber nicht essigsaures. Das salzsaure Salz bildet zerfliessliche Nadeln, das Platinsalz grosse Krystalle.

Die Eigenschaften stimmen genau mit denen des *Collidins* überein, das bei 179° siedet. Nur soll salzsaures Collidin mit Quecksilberchlorid einen voluminösen Niederschlag geben, während salzsaures Aldehydin nur eine verschwindende Trübung giebt. Es bleibt somit dahin gestellt, ob beide Basen identisch sind; jedenfalls ist das Aldehydin aber ein Homologes des Picolins und vom Collidin vielleicht in ähnlicher Weise unterschieden, wie das Aethylbenzol vom Dimethylbenzol. Baeyer nennt das Aldehydin daher *Aldehyd-Collidin* und macht darauf aufmerksam, dass die Chinoline aus Steinkohlentheer und aus Cinchonin auch nicht identisch sind. — Das Picolin zeigt in seiner Constitution eine grosse Aehnlichkeit mit dem Chinolin; es giebt unter ähnlichen Verhältnissen wie das Chinolin einen fuchsinähnlichen Farbstoff (*Picolinroth*), der aber im Lichte, wie das Chinolinblau, unbeständig ist. (*Ber. ch. G. II. 398.*)

Ueber den Werth der quantitativen Harnstoffbestimmung nach Liebig,

von

S. Schenk.

Nach Voit findet man im Harn des Hundes und des Menschen durch Titriren des Harnstoffs mit salpetersaurem Quecksilber im Mittel ebensoviel Stickstoff, wenn man den Harnstoff als Stickstoff rechnet, als durch Glühen mit Natronkalk. Verf. hat im Menschenharn den Harnstoff nach Liebig bestimmt und zugleich den Stickstoffgehalt durch Glühen mit Natronkalk oder nach Dumas ermittelt; während nun beide Methoden der Stickstoffbestimmung gleichviel Stickstoff ergaben, weichen die Stickstoffbestimmungen so erheblich von den Harnstoffbestimmungen ab, dass Verf. die Liebig'sche Harnstoffbestimmung für Stoffwechselversuche (am Menschen) nicht mehr für brauchbar hält.

Zur Fällung mit salpetersaurem Quecksilberchlorid wurden 50 C.-C. Harn mit 25 C.-C. Barytmischung versetzt und vom Filtrate 15 C.-C, nach Fällung des Chlors mit Silber, zum Titriren mit einer Quecksilberlösung verwendet, von welcher 1 C.-C. 0,010 Grm. Harnstoff anzeigte. — Nach dem

Zusatze der Barytmischung entwickelte der Harn Ammoniak, wie sich Verf. mit dem Nessler'schen Reagens nach dem Verfahren von BRÜCKE *(C.-B. 1868. 376)* überzeugte.

Für die Verbrennungen wurde der Harn im Vacuum verdunstet. Da Harn im Vacuum Ammoniak abgiebt, wurde er (10 C.-C.) mit einigen Krystallen von ammoniakfreier Weinsäure versetzt. Wenn sich diese zum Theile gelöst hatten, wurde so viel geglühter Sand hinzugeschüttet, dass die Flüssigkeit nicht über demselben stand. Mit Nessler'schem Reagens lässt sich dann beim Verdunsten keine Ammoniakentwickelung nachweisen. Der trockene Rückstand wurde mit dem Natronkalke im Verbrennungsrohre gemischt und der Draht während der Verbrennung im Rohre liegen gelassen. Das Ammoniak wurde in Schwefelsäure aufgefangen. Folgende Tabelle giebt die in je 10 C.-C. Harn gefundenen Stickstoffmengen.

LIEBIG	WILL und VARRENTRAPP	DUMAS	Differenz
0,168	0,178		+ 0,010
0,109	0,097		— 0,012
0,107	0,128		+ 0,021
0,096	0,117	0,122	+ 0,021
0,183	0,173	0,176	+ 0,010
0,140	0,141	0,139	+ 0,001
0,143	0.134		— 0,009
0,162	0,148		— 0,014

Die grössten Abweichungen, welche die LIEBIG'sche Methode der direkten Stickstoffbestimmung gegenüber ergab, betrugen für 10 C.-C. Harn — 0,014 und + 0,021 Grm.; hätte die 24 stündige Harnmenge 1000 C.-C. betragen, so hätte man 1,4 Grm. Stickstoff zu viel oder 2,1 Grm. zu wenig gefunden. Diese Stickstoffmengen entsprechen aber, wenn man den Stickstoffgehalt des frischen Fleisches mit VOIT zu 3,4 p. c. rechnet, einem Verlust von 29,4 oder einem Ansatz von 61,76 Grm. Fleisch in 24 Stunden. Giebt die Decimalwage, mit welcher man die Körperwägungen vornimmt, nach 5 Grm. an, so wird man nicht behaupten können, dass obige Fehler in die Fehlergrenzen fallen.

Bestimmungen des Harnstoffs im Harn nach HEINTZ und RAGSKY ergaben immer weniger Stickstoff als die Bestimmungen nach den andern Methoden.

Es wurde gefunden in je 10 C.-C.

LIEBIG	HEINTZ	WILL u. V.	Differenz L. u. W.	Differenz L. u. H.
0,1393	0,1221	0,1472	0,0034	0,0172
0,1400	0,1273	0,1406	0,0006	0,0127
0,1624	0,1258	0,1488	0,0136	0,0366
0,1274	0,0989	0,1310	0,0040	0,0385

Da kein Verdacht vorhanden sei, dass die Harnstoffbestimmungen nach HEINTZ zu klein ausfallen müssten, anderntheils man im Harn keinen andern Körper als den Harnstoff kenne, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Ammonik giebt, so meint Verf., sei die Methode von HEINTZ geeignet, den eigentlichen Harnstoffgehalt des Harns zu ermitteln. — Wenn sie nicht zu wenig ergiebt, folgt, dass man mit der LIEBIG'schen Methode auch nicht den Gehalt des Harns am Harnstoff selbst ermitteln könne. (*Wiener Sitzungsber., LIX. 162.*)

Kleine Mittheilungen.

Die schwefelsaure Thonerde von Iquiqua in Peru, von F. FIELD. In einer schönen Probe fand Verf., nach Abzug kleiner Mengen Chlornatrium, Eisenoxyd und Kieselsäure 35,56 p. c. Schwefelsäure, 15,88 Thonerde und 48,56 Wasser, was der Formel $Al_2O_3 3SO_3 + 18 HO$ entspricht, welche 35,93 p. c. SO_3, 15,57 Al_2O_3 und 48,50 HO verlangt. *(Journ. of the chem. Soc., 2. ser., Vol. 7. p. 259.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

N[o]. 2. **Chemisches Central-Blatt.** 12. Januar 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

A. Naumann leitet das Avogrado'sche Gesetz, nämlich dass gleiche Volume verschiedener Gase bei gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur eine gleiche Zahl von Molekülen enthalten, aus der Grundvorstellung von der mechanischen Gastheorie ab. *(Ber. ch. G. II 690.)* — Horstmann bringt Beweise für den von Naumann bestrittenen Satz von Clausius, dass der Wärmeinhalt eines Körpers unabhängig ist von der Anordnung seiner Bestandtheile. *(A. a. O. 723.)* — * Thomsen, Jul., Ueber die Ungenauigkeit der von Favre und Silbermann mittels des Quecksilbercalorimeters gemachten thermochemischen Bestimmungen. *(A. a. O. 701.)*

B. Rathke stellt den Satz auf, dass ein Körper nur dann als durch blosse Aneinanderlagerung von Molekülen entstanden zu betrachten ist, 1) wenn die in ihm angenommenen Bestandtheile sich jedesmal durch directe Addition erzeugen, sobald sie unter Verhältnissen (Temperatur etc.) zusammentreffen, unter denen er, wenn einmal gebildet, beständig ist, und 2) wenn diese seine Componenten dabei ihre chem. Eigenschaften unverändert beibehalten. Daraus folgt, dass der Stickstoff fünfatomig ist; denn $N(C_4H_5)_4.OH$ lässt sich nicht als $N(C_2H_5)_3.C_2H_5.OH$ ansehen, weil sich der Alkohol nicht direct mit Triäthylamin verbindet; Triäthylamin vereinigt sich zwar mit Iodäthyl direct, die Verbindung ist aber dennoch keine Molecularverbindung, weil ihr mit Kali das Iod nicht, wie dem Iodäthyl, entzogen werden kann. Auch die entsprechenden Phosphorverbindungen sind wahre chemische Verbindungen. — Ebenso die Triäthylsulphinverbindungen; denn $S(C_2H_5)_3.OH$ entsteht nicht aus Schwefeläthyl und Alkohol, und es besitzt basische Eigenschaften, seine vermeintlichen Componenten dagegen nicht. Der Schwefel ist demnach einwerthig. — Das Blutlaugensalz darf gleichfalls nicht als Molecularverbindung angesehen werden, weil die Eigenschaften des Cyankaliums in ihr wesentlich alterirt sind. *(Ber. ch. G. II. 703.)*

W. Dittmar hat *Schwefelsäuremonohydrat*, H_2SO_4, das schon bei 30—40° Anhydrid abgiebt und beim Einkochen $H_2SO_4 + {}^1/_{12} H_2O$ hinterlässt, unter verschiedenem Drucke (2,8—214 Ctm.) sieden lassen und in den Rückständen fast gleichviel, der Formel $H_2SO_4 + {}^1/_{12} H_2O$ entsprechend, Schwefelsäure gefunden; aus den kleinen Differenzen schliesst Verf. jedoch, dass die Verbindung unter geringem Drucke Wasser, unter hohem Drucke SO_3 abgiebt. *(Ztschr. Ch., n. F., VI. 1.)*

* Nach A. Baeyer scheint die *Bildung von Nitrosokörpern* nur bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Imidosubstanzen stattzufinden, und zwar liefern nur solche Imidoverbindungen Nitrosokörper, welche einen basischen Charakter haben; die Nitrosogruppe kann dabei an der Stelle bleiben, wo sie eingetreten ist (in Verbindung mit dem Stickstoffe), wie

im Nitrosoconiin, oder wandern, wie im Malonylharnstoffe, oder es kann beides der Fall sein, oder die Nitrosogruppe veranlasst die Entstehung anderer Verbindungen, wie bei Nitrosooxindel. *(Ber. ch. G. II. 682.)*

Wie Schützenberger hat auch H. E. Armstrong durch Einwirkung von *Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff*, CCl_4, *Pyroschwefelsäurechlorid*, $O\begin{cases}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{cases}$, erhalten, das nach Schützenberger bei 130° sieden soll; es ist sehr schwer rein zu erhalten, und nach sehr oft wiederholter Rectification erhielt es Verf. vom Siedep. 144—148° (unter 755 Mm.), also ungefähr von dem Siedep., wie das von Rose aus Halbchlorschwefel und Schwefelsäureanhydrid dargestellte Chlorid. — Mit *Chloroform* bildet das *Schwefelsäureanhydrid* Kohlenoxyd, Pyroschwefelsäurechlorid und Williamson's Schwefelsäureoxychlorid, $SO_2.HO.Cl$; Chloroformyl, $HCOCl$, entsteht wahrscheinlich nicht einmal vorübergehend, da die Gasentwickelung schon in der Kälte beginnt. *Bromoform* verhält sich ähnlich. — Auch mit C_2Cl_4, C_2Cl_6 und $C.NO_2.Cl_3$ hat Verf. Versuche angestellt. — Mit *Schwefelkohlenstoff* giebt das Schwefelsäureanhydrid bei gelindem Erwärmen *Kohlenoxysulphid*. — Beim Erhitzen von Chromsäureanhydrid mit Schwefelkohlenstoff auf 180° entstanden gleichfalls kleine Mengen Kohlenoxysulphid. *(Ber. ch. G. II. 712.)*

Aethylalkohol wird nach Otto bei längerem Erhitzen mit *unterschwefligsaurem Natrium* auf 120° zu einem kleinen Theile in Aethylsulphhydrat übergeführt, *Jodäthyl* in Aethylsulphhydrat, Aethylsulphür und wahrscheinlich Oefele's Triäthylsulphiniodür. *Chlorbenzyl* liefert ein dickes bräunliches Oel, das bei der Destillation Schwefelwasserstoff, Benzylsulphhydrat, Toluol, Toluylen und endlich Thionessal und Tolallylsulphür (die Zersetzungsproducte des Benzylsulphürs und Benzylsulphhydrats) giebt. *(Ztschr. Ch. VI. 25.)*

* Otto hat durch Erhitzen von *Quecksilberdimethyl* und Quecksilberdiäthyl mit Essigsäure *Essigsäurequecksilbermonomethyl* und -Aethyl als krystallisirende Körper erhalten. *(Ztschr. Ch. VI. 25.)*

Durch Erhitzen von *Isobutyliodür*, $\begin{array}{c}CH_2I\\CH\\ \widehat{CH_3\,CH_3}\end{array}$, aus Gährungsbutylalkohol mit alkoholischer Kalilösung erhielt W. Morkownikoff ein Butylen, $\begin{array}{c}CH_2\\ \Vert\\ C\\ \widehat{CH_3\,CH_3}\end{array}$, welches mit Iodwasserstoff ein Butyliodür, $\begin{array}{c}CH_3\\CI\\ \widehat{CH_3\,CH_3}\end{array}$, vom Siedepunkte des tertiären Pseudobutyliodürs gab. Durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd ging dieses in das durch seine Eigenschaften leicht erkennbare Trimethylcarbinol über. Diese Thatsache steht im Einklange mit dem von M. *(Materialien zur Frage über die gegenseitigen Einflüsse der Atome, Kasan 1868)* für die Homologen des Aethylens ausgesprochenen Gesetze: Wenn aus einem Alkoholmoleküle Wasser ausgeschieden wird, so verliert der Kohlenstoff sein Wasserstoffatom, welches mit dem das Hydroxyl haltenden Kohlenstoffatome unmittelbar vereinigt ist. Eine ähnliche Regel gilt auch für die Haloidanhydride der einatomigen Alkohole. — Bei der Verbindung der unsymmetrisch constituirten Homologen des Aethylens (z. B. Propylen, CH_3CHCH_2), mit Wasser (oder Haloidwasserstoffsäuren) werden die Elemente derselben auf die Weise zwischen den zwei Kohlenstoffen vertheilt, dass das Hydroxyl (Haloid) mit dem am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoffatome in Verbindung tritt. *(Ztschr. Ch. VI. 29.)*

A. Geuther hat in Gemeinschaft mit O. Froelich die flüchtigen Säuren von (4 Pfd.) *Krotonöl* untersucht. Die flüssigen Antheile desselben bestanden hauptsächlich aus Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure, geringen Mengen von wahrscheinlich Oenanthylsäure und vielleicht höheren Gliedern der Oelsäure (etwa von der Pyroterebinsäure an); eine flüchtige Säure von der Zusammensetzung der Krotonsäure, $C_4H_6O_2$ (Schlippe), kommt in denselben nicht vor. Die feste Säure ist nicht Angelicasäure, $C_5H_8O_2$ (Schlippe), sondern ihr metamer (Schmelzp. 64°, corr. Siedp. 201,1°). G. nennt sie *Tiglinsäure*. Sie macht den dritten Theil der flüchtigen Säuren aus. Ihr leicht lösliches Bariumsalz, $C_5H_7BaO_2 + 5\,H_2O$, bildet Krusten perlglänzender fettiger Blättchen, das Silbersalz ist weiss, krystallinisch, schwer löslich, lichtbeständig; der aromatisch riechende Aether $C_5H_7(C_2H_5)O_2$ siedet bei 156°. Vielleicht ist sie mit der Methylkrotonsäure von Frankland und Duppa identisch. Für die flüssige „Krotonsäure", deren Chlorderivat Froelich *(C.-Bl. 1869. S. 854)* untersucht hat, schlägt G. den Namen *Quartenylsäure*, für die feste „Krotonsäure" den Namen *Tetracryl-*

säure vor. Die Säure von Stackwicz hält G. nicht für identisch mit der Quartenylsäure. *(Ztschr. Ch., VI. 26.)*

M. Ascher hat die *Angelicasäure* durch 8stündiges Erhitzen mit Iodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 180—200° vollständig *in Baldriansäure* übergeführt. Das Product wurde durch Brom nicht verändert. Analysirt wurden das Silber- und das Bariumsalz. *(Ber. ch. G. II. 685.)*

* Wie durch Natrium oder Kalium, so wird der Oxaläther nach G. Cranston und W. Dittmar auch durch Natrium- oder *Kaliumäthylat in Kohlensäureäther* (Alkohol) und Kohlenoxyd zersetzt. Da sich jedoch auf 1 Mol. Metall selbst mehr als 6 Mol. Oxaläther zersetzen, so ist die Reaction wohl eine katalytische, bei der zu gleicher Zeit Aethylat zersetzt und regenerirt wird. Die Reaction könnte bis ins Unendliche fortgehen, wenn das Aethylat nicht durch andere nebenher gehende Reactionen aufgebraucht würde. *(Ztschr. Ch. VI. 4.)*

* Die der Adipinsäure isomere syrupförmige Säure $\mathrm{C_6H_{10}O_4}$, welche Wislicenus *(C.-Bl. 1869. 701)* aus β-Iodpropionsäure und Silberstaub erhalten, entsteht auch beim Erwärmen von α-Brompropionsäure mit Kupferstaub. Verf. betrachtet sie als *Dimethylsuccinsäure*,
COOH
CH.CH$_3$
CH.CH$_3$. — Die durch directe Bromirung des Gährungsbuttersäureäthers dargestellte Brom-
COOH
buttersäureäther liefern mit Cyankalium Cyanbuttersäureäther, welcher beim Kochen mit Alkali *Brenzweinsäure* (Methylsuccinsäure) und eine grosse Menge der syrupförmigen *Aethylmalonsäure* giebt. Das Product der Bromirung ist also hauptsächlich α-Buttersäureäther:

$\mathrm{CH_3}$	$\mathrm{CH_3}$		COOH	$\mathrm{CH_3}$	$\mathrm{CH_3}$	COOH
$\mathrm{CH_2}$	$\mathrm{CH_2}$	oder	$\mathrm{CH.C_2H_5}$;	$\mathrm{CH.Br}$	$\mathrm{CH.COOH}$	$\mathrm{CH.CH_3}$
$\mathrm{CH.Br}$	$\mathrm{CH.COOH}$		COOH	$\mathrm{CH_2}$	$\mathrm{CH_2}$	$\mathrm{CH_2}$
COOH	COOH			COOH	COOH	COOH
α-Buttersäure	Aethylmalonsäure			β-Buttersäure	Brenzweinsäure	

(Ber. ch. G. 720.)

Wird *Nitrobenzol mit* concentrirtester *Salzsäure* auf 200—230° erhitzt, so bildet sich nach H. Baumhauer neben Salmiak etwas salzsaures *Dichloranilin*; bei 245° bildet sich hauptsächlich salzsaures Dichloranilin neben wenig salzsaurem Anilin und unbekannten Producten Monochloranilin war nicht nachweisbar. *(Ztschr. Ch. VI. 8.)*

R. Bähr-Predari hat durch Einleiten von Chlor in mit Eis gekühlte wasserhaltige Phenylsäure ein *Chlorphenol* erhalten, das bei 215—218° siedete, bei etwa 0° zu schönen langen Nadeln erstarrte und bei 8,5° schmolz. — Dasselbe wurde mit der äquivalenten Menge mässig rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, nach zwei Tagen die entstandene Krystallmasse in das Kalisalz verwandelt. Zuerst krystallisirte ein wasserfreies Salz $\mathrm{C_6H_4ClKSO_4}$ in kurzen, flachen, sternförmig gruppirten Säulchen, das bei 248° schwach zusammenbuk und sich über 310° ohne Aufblähen zersetzte. Das zweite Sulphosalz, mit 2 $\mathrm{H_2O}$, bestand aus platten, nicht selten kreuzförmig verwachsenen, oft spiessigen, monoklinen Krystallen, trübte sich an der Luft, verlor das Wasser bei 110°, schmolz bei 245° unter starkem Aufblähen und zersetzte sich über 300°. Beim Verdunsten der Mutterlauge schieden sich leicht lösliche weiche Warzen ab, die bei 150° gelb, bei 230° braun wurden, nicht schmolzen, sich über 300° schwärzten und sich in noch höherer Temperatur stark aufblähten. Das dem zweiten Kaliumsalze entsprechende Bariumsalz bildete Wärzchen leicht löslicher Blättchen; später schieden sich nette seidenglänzende Federn aus. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat gab das Chlorphenol einen Chinonkörper, wahrscheinlich Hydrochinon, erwies sich also als Orthochlorphenol. Das zweite und dritte Kaliumsalz gaben beim Schmelzen mit Kalihydrat Pyrogallussäure. Verf. sieht die Sulphosäuren demnach als Orthochlorphenolmetasulphosäure (1, 2, 3) und als Orthochlorphenol-orthosulphosäure (1, 2, 6 oder 6, 1, 2) an. — Beim Behandeln des Gemenges der Sulphosäure mit Salpetersäure von 1,4 Dichte entstanden mehrere Mono- und Dinitrochlorphenole oder Verwandte; eins der Dinitrochlorphenole stimmte überein mit dem von Dubois und dem von Faust und Saame (Schmelzp. 80,5°, Erstarrungsp. 68,5.) *(Ber. ch. G. II. 693.)*

* Nach L. Henry bleiben im *Phenolmethyläther*, $\mathrm{C_6H_5(CH_3O)}$ und im *Phenoläthyläther*, in Uebereinstimmung mit früher Mitgetheiltem *(C.-Bl. 1870. 3)*, die Gruppen $\mathrm{CH_3O}$ und $\mathrm{C_2H_5O}$ durch *Phosphorchlorid und Phosphorbromid* unangegriffen; es entstehen $\mathrm{C_6H_4Cl(CH_3O)}$ u. s. w. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Aether der Amidosäuren hofft Verf. Aether der Cyansäuren zu erhalten; aus Oxaminäther, $\dfrac{\mathrm{OOH_2N}}{\mathrm{CO.C_2H_5O}}$, z. B. Cyanameisensäureäther, $\dfrac{\mathrm{CN}}{\mathrm{CO.C_2H_5O}}$. *(Ber. ch. G. II. 710.)*

W. Petrieff hat *Azoxytoluid* in grossen rothen Blättchen vom Schmelzp. 57° erhalten, das sich in Weingeist und Aether leichter löst als Azotoluid; durch Natriumamalgam wird es in alkoholischer Lösung in Hydrazotoluid übergeführt. *(Ztschr. Ch. VI. 30.)*

* *Acetxylidid*, $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$, erhielt B. Genz in bei 112—113° schmelzenden Nadeln bei zweitägigem Sieden von Xylidin mit Eisessig; mit Brom verbindet sich dasselbe zu ebenfalls krystallisirendem Acetmonobromxylidid. *Mexylidin* (Dixylylguanidin), $\left.\begin{matrix}C\\(C_8H_9)_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$, entsteht bei der Einwirkung von trockenem gasförmigen Chlorcyan auf Xylidin. *(Ber. ch. Ges. II. 686.)*

* A. Baeyer und A. Emmerling haben *Indol* durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten, aber nur in kleiner Menge. Azozimmtsäure liefert ebenfalls Indol, namentlich bei Zusatz eines Oxydationsmittels (Bleisuperoxyd). Das Indol gehört der Metareihe an, die Nitrozimmtsäure lieferte dagegen bei der Oxydation mit Chromsäure Paranitrobenzoësäure. Verff. halten das Isatin für ein Chinon, das Dioxindol für ein Hydrochinon und das Oxindol für eine Art Phenylsäure. *(Ber. ch. Ges. II. 679.)*

* E. Dreher und R. Otto haben das aus Brombenzol und Natriumamalgam dargestellte *Quecksilberdiphenyl*, $(C_6H_5)_2Hg$, genauer untersucht. Mit Salzsäure (Iodwasserstoff u. s. w.) zerfällt es in Benzol und Quecksilberchlorid, bei starkem Erhitzen für sich in Quecksilber, Kohle, Benzol und Diphenyl, beim Schmelzen mit Schwefel liefert es Phenylsulphür, wenig Phenylsulphhydrat und Schwefelquecksilber; Iod (Brom, Chlor) ersetzen in der Verbindung ein Phenyl und es entstehen Quecksilberphenyliodür und Iodphenyl, oder es bildet sich nur Iodphenyl neben Quecksilberiodid; Quecksilberphenylchlorür entsteht auch beim Erhitzen gleicher Mol. Quecksilberchlorid und Quecksilberdiphenyl auf 110°. Unterchlorige Säure verhält sich gegen das Quecksilberdiphenyl wie Chlor. Quecksilberphenyliodür wird durch Natriumamalgam in Quecksilberphenyl (Iodnatrium und Quecksilber) übergeführt, Schwefelkalium bewirkt dieselbe Rückbildung mit Quecksilberphenylbromür. — Essigsäure-Quecksilbermonophenyl entsteht beim Kochen von Quecksilberdiphenyl mit starker Essigsäure, und in gleicher Weise werden die entsprechenden Verbindungen mit Ameisensäure und Propionsäure erhalten; die Essigsäureverbindung wird durch Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Iodwasserstoffsäure) zerlegt in Benzol, Essigsäure und ein Quecksilbersalz, durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) in Quecksilber, Benzol und Essigsäure, durch Iod (4 At.) in Quecksilberiodid, Iodphenyl und Essigsäure (der Bildung der Essigsäure geht wahrscheinlich die von Essigsäureiod vorher, wofür das Vorkommen von Iodsäure unter den Endproducten spricht); weniger Iod (1—2 At.) führt wahrscheinlich zu der Verbindung $\left.\begin{matrix}HgI_2.C_6H_5\\C_2H_3O-O\end{matrix}\right\}Hg$; Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff erzeugen in der Essigsäureverbindung gleichfalls (Schwefelquecksilber) Benzol und Essigsäure. Bei der trockenen Destillation zerfällt das Essigsäurequecksilbermonophenyl in Kohle, Quecksilber, Benzol, Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Diphenyl; bei der Destillation mit Schwefel gab es Quecksilbersulphid, Benzol, Essigsäureanhydrid, Essigsäure und wahrscheinlich Phenylsulphid, $(C_6H_5)_2S$. — Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Quecksilberdiphenyl bei —15° in salpetersaures Quecksilberoxyd, Nitrobenzol und Kohle, liefert aber kein nitrirtes Quecksilberdiphenyl; ein solches entsteht auch nicht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Mononitrobrombenzol. — Beim Stehen an der Luft oder mit Silberoxyd nimmt Quecksilberdiphenyl keinen Sauerstoff auf, beim Kochen mit übermangansaurem Kalium wird es aber in Kohlensäure, Oxalsäure und eine Säure $\left.\begin{matrix}C_6H_5-Hg-O\\H\end{matrix}\right\}O$ übergeführt. — Unterchlorigsäureanhydrid wirkt auf Quecksilberdiphenyl ganz wie freies Chlor. — Beim Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Bromäthylen auf 180—200° entstand Quecksilbermonophenylbromür, das beim Erhitzen mit Bromäthylen auf 250° unverändert blieb. — Das Quecksilber wird im Quecksilberdiphenyl durch Kupfer oder Eisen beim Erhitzen mit diesen Metallen nicht ersetzt, wohl aber durch Zink; es entsteht Zinkamalgam und Zinkdiphenyl. Natrium erzeugt aus Zinkdiphenyl Natriumamalgam und einen in Benzol unlöslichen Körper. Phosphortrichlorid lieferte mit Quecksilberdiphenyl Quecksilberphenylchlorür; ob gleichzeitig Triphenylphosphin, wurde nicht untersucht. *(Ztschr. Ch. VI. 9;* vergl. *C.-Bl. 1870. 2.)* — * *Quecksilberditolyl* entsteht nach Dreher und Otto beim Behandeln von Bromtoluol (nicht Chlortoluol) mit Natriumamalgam (vgl. *C.-Bl. 1870. 2)*. Es scheint in jeder Hinsicht dem Quecksilberdiphenyl analog zu sein. Beim Kochen mit Salzsäure giebt es Toluol, bei starkem Erhitzen seiner Dämpfe Quecksilber, Kohle, Toluol und wahrscheinlich Ditolyl, $C_6H_4<^{CH_3}_{C_6H_4-CH_3}$, durch Einwirkung von Iod (Chlor, Brom),

Quecksilbertolyliodür und Iodtoluol. Essigsäure-Quecksilbermonotolyl entsteht wie die Phenylverbindung. — Quecksilberdibenzyl konnte nicht dargestellt werden. *(Ztschr. Ch. VI. 19.)* — *Quecksilberdinaphtyl* hat R. Otto dargestellt wie das Quecksilberdiphenyl und dasselbe verhält sich wie dieses gegen Iod, Brom und Fettsäuren. *(Ztschr. Ch. VI. 23.)*

Quecksilberphenylsulphid, $(C_6H_5)_2S_2Hg$, zerlegt sich nach Dreher und Otto beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt oder beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in Quecksilber und Phenyldisulphür, $(C_6H_5)_2S_2$, während die Bleiverbindung in Schwefelblei und Phenylsulphür, $(C_6H_5)_2S$, zerfällt (Kekulé). Dagegen liefert die Quecksilberverbindung des Toluolsulphhydrats (Metabenzylsulphhydrats von Märcker) $C_6H_4<^{CH_3}_{HS}$ Schwefelquecksilber und Toluolsulphür, $(C_6H_4.CH_3)_2S$. — Die Quecksilber- oder Bleiverbindung des Benzylsulphhydrats liefert bei der Destillation Metallsulphür und Benzylsulphür, das sofort weiter zerfällt in Toluol, Toluylen, Thionessal, Tolallylsulphür und Schwefelwasserstoff. *(Ztschr. Ch. VI. 22.)*

Dibenzyl, $\begin{matrix} C_6H_5-CH_2 \\ | \\ C_6H_5-CH_2 \end{matrix}$, durch Natrium aus Chlorbenzyl dargestellt, zersetzt sich nach Dreher und Otto beim starken Erhitzen seiner Dämpfe in Toluol und Toluylen, $\begin{matrix} C_6H_5-CH \\ | \\ C_6H_5-CH \end{matrix}$ *(Ztschr. Ch. VI. 21.)*

A. W. Hofmann hat die von ihm *(C.-Bl. 1869. 999)* aus dem Diphenylsulphoharnstoffe dargestellte Basis $C_{13}H_{13}N_3$ mit dem ihr isomeren, aus Chlorcyan und Anilin entstehenden Melanilin verglichen und sie nicht als identisch erkannt. Beide wurden durch Umkrystallisiren der schwer löslichen, aber leicht krystallisirenden Nitrate rein dargestellt. Die neue Basis krystallisirt ungleich leichter als die alte, bildet lange platte Nadeln, löst sich zu 9.6 Th. in 100 Weingeist von 90° und schmilzt bei 147°, während die alte Basis verworrene Krystalle giebt, sich zu 18 Th. in 100 Weingeist löst und bei 131° schmilzt. Verf. nennt die neue Basis *α-Diphenylguanidin*, die alte *β*-D. — Beide geben aber mit Cyangas dasselbe Dicyanomelanilin (Schmelzpunkt 154°), das durch Säuren zunächst in Melanoximid und zuletzt (bei beiden Basen in dieselbe) Diphenylparabansäure (Schmelzp. 204°) umgewandelt wird. Ein drittes Isomeres ist die aus Anilin und Guanidin entstehende Substanz, die keine basischen Eigenschaften besitzt. *(Ber. ch. Ges. II. 687.)* — *Triphenylguanidin und Schwefelwasserstoff* wirken nach F. Hobrecker bei 100° nicht auf einander ein; wird aber eine alkoholische Lösung des Triphenylguanidins mit Schwefelkohlenstoff einige Stunden auf 140° erhitzt, so bilden sich Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Phenylsenföl, Anilin und *Diphenylsulphoharnstoff:* $C_{19}H_{17}N_3 + CS = C_{13}H_{12}N_2S + C_7H_5NS$; das Anilin bildet sich erst aus dem Phenylsenföle: $C_7H_5NS + 2\,H_2O = C_6H_7N + H_2S + CO_2$. Die Reaction entspricht also ganz der von Hofmann beobachteten Umwandlung des Diphenylguanidins in Diphenylsulphoharnstoff: $C_{13}H_{13}N_3 + CS_2 = C_{13}H_{12}N_2S + CHNS$. *(A. a. O. 689.)*

W. Odling stellt folgende Betrachtungen über die *Theorie der condensirten Ammoniumverbindungen* an. Nimmt man das hypothetische Methylen als Analogon des Ammoniaks, so entspricht Chlormethyl (salzsaures Methylen) dem Salmiak: HCl, CH_2 und HCl, NH_3. Wie sich nun an das Chlormethyl einer Reihe anderer Verbindungen, wie Chloräthyl, HCl, C_2H_4 u. s. w. anschliessen, so auch an den Salmiak: HCl, N_2H_6; HCl, N_3H_9 u. s. w. Substituirt man dem Wasserstoffe im Chlorwasserstoffe der Salmiakreihe ein Aeq. Chlormetall, so erhält man Verbindungen wie $\frac{Zn}{2}$ Cl, NH_3; AgCl, N_2H_6; $\frac{Cu}{2}$ Cl, N_3H_9; $\frac{Ca}{2}$ Cl, N_4H_{12}, die alle bekannt und nicht die einzigen ihrer Art sind. Man könnte sie auch, entsprechend den Alkoholabkömmlingen, schreiben:

$$\begin{matrix} Cl, CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H, CH_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Cl, NH_3 \\ | \\ NH_3 \\ | \\ \frac{Cu}{2}, NH_3. \end{matrix}$$

Die Polyammonverbindungen sind alle unbeständig, am wenigsten aber die Diammonverbindungen, und in diesen ist jede Ammoniakeinheit mit einem Bestandtheile des Chlorwasserstoffs verbunden. Der Platinsalmiak (das salzsaure Platosamin), HCl, $NH_2\frac{Pt}{2}$, nimmt leicht noch eine Einheit Ammoniak auf und bildet salzsaures Diplatosmin, HCl, $N_2H_5\frac{Pt}{2}$ das beim Behandeln mit Kali oder beim Trocknen über 100° kein Ammoniak abgiebt. Die Basis selbst ist im freien Zustande nicht bekannt, lässt sich aber in andere Salze ebenso

leicht überführen, wie das Ammoniak selbst. Kein metallhaltiger Salmiak enthält, wenn er beständig ist, mehr Stickstoffatome, als die doppelte Zahl der Chloratome, so Purpurokobaltchlorid, Co_2Cl_6, $10 NH_3$, und Luteokobaltchlorid, Co_2Cl_6, $12 NH_3$. *(Phil. Mag., 4. ser. XXXVIII. 455.)*

A. Ladenburg hat Versuche angestellt zur *Bestimmung der Moleculargewichte einiger Oxydulverbindungen*. Aus einer wässrigen Eisenchlorürlösung wurde der vierte Theil des Chlors als Chlorsilber gefällt; das Filtrat gab über Schwefelsäure nicht die erwartete Verbindung $Fe_2Cl_3NO_3$, sondern Krystalle von reinem Eisenchlorür. — Aus einer Lösung von kohlensaurem Manganoxydul in einem Gemische von 3 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Ameisensäure krystallisirten rhombische Tafeln von $Mn_2(C_2H_3O_2)_3CHO_2$, die sich in Wasser leicht lösten und beim Erwärmen im Krystallwasser schmolzen. Dieses Salz könnte aber ein Gemisch von essigsaurem und ameisensaurem Mangan sein, oder eine moleculäre Verbindung von $Mn(C_2H_3O_2)_2$ mit $Mn(C_2H_3O_2(CHO_2)$; im letzteren Falle müsste aber auch ein Salz $Mn(C_2H_3O_2)_2 + Mn(C_2H_3O_2)_2$ bestehen, das mit dem gewöhnlichen essigsauren Mangan polymer wäre. — Die Formel SnO_2 für die Zinnsäure schliesst für das Zinnoxydul die Formel Sn_2O_2 nicht aus, und man hat das aus Zinndiäthyliodür durch Zink abgeschiedene Radical auch $Sn_2(C_2H_5)_4$ geschrieben. Die von Capitaine dargestellte, unzerzetzt sublimirbare Verbindung von Zinn, Quecksilber und Chlor spricht für die Formel Sn_2Cl_4, sie ist $Sn(Hg_2)Cl_4$ zu schreiben. *(Ber. ch. Ges. II. 706.)*

Nach F. Muck bleibt das *fleischrothe Mangansulphid*, MnS, wenn es mit Wasser oder Schwefelwasserstoff oder Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 140—150° erhitzt wird, unverändert; beim Erhitzen mit gelbem Ammoniumsulphid wird es in grünes Sulphid übergeführt. Kalilauge verwandelt es in graulichweisses Oxydhydrat, Kaliumpolysulphid liess es der Hauptmasse nach unverändert, gab aber einen fest haftenden violetten Niederschlag. Bei gewöhnlicher Temperatur bewirkten Wasser, Schwefelwasserstoff und Kaliumpolysulphid gleichfalls keine Veränderung; Ammoniumsulphid färbte grün, nur wenn es es in grossen Mengen auf einmal zugesetzt wurde (nicht, wenn das Mhngansulphid vorher mit wenig Schwefelammonium erwärmt wurde); Ammoniak färbte sich intensiv gelb und auch Kali leitete Zersetzung ein. *(Zeitschr. Ch., VI. 6.)*

Nach B. W. Gerland *löst wässrige schweflige Säure* leicht *den basisch phosphorsauren Kalk*, und die Lösung enthält je nach der Concentration der Säurelösung, auf $3 CaOPO_5$ 4—6 SO_2. Beim Kochen scheiden sich aus der Lösung mikroskopische Krystalle von $3 CaOPO_5$, SO_2, $2 HO$ ab, die sehr beständig sind, bei 130° nur 0,64 p.c. HO abgeben und erst in höherer Temperatur zersetzt werden. Durch kochendes Wasser wird es nur langsam zersetzt, im Boden aber zu $2 CaOHOPO_5 = CaOSO_3 + HO$ oxydirt. Mineralsäuren zersetzen das Salz leicht, organische schwer, Chlor und Iod oxydiren es; es nimmt Ammoniak aus der Luft auf. *(Chem. News, XX. 268.)*

Cossa, Alph., Bestimmung der mineralogischen Formel einiger gemischten rhomboëdrischen Carbonate aus dem Verhalten derselben gegen kohlensaures Wasser. *(Ber. ch. Ges., II. 697.)*

Verbesserung der Eggertz'schen colorimetrischen Kohlenstoffprobe. *(Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1869. 447.)*

Gruner, L., Einige neue Darstellungsmethoden für Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1869. 449.)*

Ueber Pyrrol und über Chinolin,

von

N. Lubavin.

Das *Pyrrol* ist nur wenig bekannt. Man weiss, dass es bei der Destillation von schleimsaurem Ammoniak, von Knochen, Kohle u. s. w. entsteht, die Zusammensetzung C_4H_5N hat, keine Salze giebt, durch schmelzendes Kalihydrat nicht zersetzt wird, durch Säuren in ein condensirtes Product, Pyrrolroth übergeht und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth färbt. Goldschmidt hat endlich gefunden, dass es bei der Oxydation mit feuchtem Silberoxyd einen krystallinischen Kör-

per mit sauren Eigenschaften liefert. Verf. hat den Versuch von GOLDSCHMIDT wiederholt, aber, obwohl er mehr Pyrrol in Arbeit nahm, auch nur eine geringe Menge von dem Producte erhalten.

Lässt man etwa 2 Mol. Silberoxyd auf 1 Mol. Pyrrol erst in der Kälte, dann im Wasserbade einwirken, so entsteht eine schwach gelbe Flüssigkeit, aus der sich noch viel Pyrrol abdestilliren lässt. Die rückständige Flüssigkeit giebt mit neutralem essigsauren Blei keinen Niederschlag, mit ammoniakalischem essigsauren Blei aber einen weissen körnigen, der nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff beim Verdunsten einen krystallinischen gelblichen, sauer reagirenden und in Wasser löslichen Rückstand hinterlässt.

Wahrscheinlich geht die Oxydation mit Silberoxyd weiter, denn das krystallinische Product reducirt das Silberoxyd fast ebenso leicht, wie Pyrrol selbst.

Gegen andere Reagentien verhält sich das Pyrrol entweder indifferent, oder wird durch sie in Pyrrolroth übergeführt. Natrium wirkt in der Kälte auf Pyrrol nicht ein, in der Wärme findet eine schwache Gasentwicklung statt. Kalium dagegen löst sich in Pyrrol unter starker Gasentwicklung und Erwärmung zu einer dicken, fast farblosen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und die vermuthlich Pyrrolkalium, Ɵ_4H_4KN, ist, da sie mit Wasser wieder unverändertes Pyrrol und mit Iodäthyl Aethylpyrrol giebt. Das *Aethylpyrrol*, $\text{Ɵ}_4H_4(\text{Ɵ}_2H_5)N$, erhält man in folgender Weise.

Man mischt am Rückflusskühler Pyrrol mit 5—7 Thl. Iodäthyl, fügt auf 1 Mol. Pyrrol 1 At. Kalium in kleinen Stücken hinzu und leitet die Reaction durch gelindes Erwärmen ein. Das Kalium schmilzt und löst sich schnell unter starker Gasentwickelung, es scheidet sich Iodkalium und die Mischung erhitzt sich von selbst. Wenn alles Kalium gelöst ist, destillirt man das überschüssige Iodäthyl ab. Bei folgender Destillation im Oelbade geht dann eine gelbliche, terpentinartig riechende Flüssigkeit über, aus welcher man das Aethylpyrrol durch Fractioniren isolirt, was Verf. jedoch, wegen zu geringer Menge, nicht vollständig gelungen ist. Das erste Destillat enthielt viel unverändertes Pyrrol, Iodäthyl und vielleicht auch höhere Substitute des Pyrrols. Auch bildet sich bei jeder Destillation viel braunschwarzes Harz. Der zwischen 155—175° übergehende Antheil hatte nahezu die Zusammensetzung des Aethylpyrrols. (Gef. 74,3 p. c. Ɵ u. 9,4 H, 74,1 Ɵ u. 9,6 H; ber. für Aethylpyrrol 75,8 Ɵ u. 9,5 H, für Pyrrol 71,6 Ɵ u. 7,5 H).

Das Aethylpyrrol ist eine farblose Flüssigkeit, die aber sehr bald gelb und roth wird, besitzt einen eigenthümlichen terpentinartigen, von dem ätherartigen des Pyrrols ganz verschiedenen Geruch; es löst sich nicht merklich in Wasser, schwimmt auf demselben als Oel, und verharzt sich beim Stehen an der Luft und beim Erhitzen. Es löst sich in Salzsäure mit dunkelrother Farbe unter starker Entwicklung von weissen Dämpfen, beim Kochen wird diese Lösung aber bloss dunkler, ohne feste Substanz abzuscheiden, während das Pyrrol beim Erhitzen mit Salzsäure unter Bildung von Pyrrolroth ganz fest wird. Kalilauge fällt aus der gekochten salzsauren Lösung des Aethylpyrrols einen amorphen Körper. Die Dämpfe des Aethylpyrrols färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn in derselben Weise roth, wie Pyrrol.

Die Frage, ob der durch Kalium ersetzte Wasserstoff mit dem Stickstoff oder dem Kohlenstoff verbunden ist, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Es ist aber möglich, dass das Kalium ebenso in den Kohlenwasserstoff des Pyrrols eintritt, wie das Natrium in das Methyl des Essigäthers. (*Ber. ch. Ges. II. 99.*)

Chinolinsulphosäure, $N\text{Ɵ}_9H_6.S\text{Ɵ}_2\text{Ɵ}H$, bildet sich, wenn man Chinolin (das aus Cinchonin dargestellt war) mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure mehrere Tage im Wasserbade erhitzt. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser und krystallisirt aus heissem Wasser in schönen grossen wasserfreien Krystallen, löst sich leicht in Alkohol, nicht in Aether. Ihr Barytsalz, $(N\text{Ɵ}_9H_6.S\text{Ɵ}_2\text{Ɵ})_2Ba$, löst sich schwer in Wasser und scheidet sich beim Eindampfen in warzigen Krusten ab. Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln uud löst sich schwer in Wasser. Beim Schmelzen der Säure mit Kalihydrat bilden sich Chinolindämpfe und eine schwarze amorphe Substanz.

Tribromchinolin entsteht, wenn man Chinolin Bromdämpfen aussetzt. Das Brom scheint sich erst bloss zu addiren, und dann erst zu substituiren. Behandelt man die

Masse noch einige Zeit mit Alkohol, so erhält man das Tribromchinolin in farblosen seidenglänzenden Nadeln, die bei 173—175° schmelzen und sich auf dem Platinbleche ohne Rückstand verflüchtigen. Es löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, leicht auch in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure und wird aus diesen Lösungen durch Wasser als weisser voluminöser Niederschlag wieder gefällt. Silberoxyd wirkt auf die alkoholische Lösung nicht ein. Beim Schmelzen mit Kali giebt es dieselben Färbungen wie das Chinolin.

Erhitzt man Chinolinsulphosäure mit Brom und Wasser im Wasserbade, so entsteht ein gebromtes Chinolin, dessen Bromgehalt zwischen dem des Tri- und Tetrabromchinolins liegt. Eine gebromte Sulphosäure bildet sich dabei nicht und Tribromchinolin scheint das erste Product zu sein. Diese leichte Abspaltung der Schwefelsäure durch Brom findet sich auch bei den Sulphosäuren der Benzolgruppe.

Kalium und Natrium wirken in der Kälte nicht auf Chinolin ein, beim Erhitzen bildet sich ein leicht veränderlicher rother Körper. Chromsaures Kali und Schwefelsäure scheinen bei mehrstündigem Erhitzen Chinolin nicht anzugreifen; beim Erkalten scheiden sich charakteristische goldgelbe Nadeln von chromsaurem Chinolin ab. Concentrirte heisse Kalilauge zersetzt das Chinolin nicht, schmelzendes Kalihydrat giebt mit Chinolin eine grünblaue Färbung, die beim Auflösen in Wasser unter Abscheidung eines amorphen braunen Körpers verschwindet. Diese Färbung zeigt sich auch beim Schmelzen von Tribromchinolin, Chinolinsulphosäure oder Cinchonin mit Kalihydrat. (*A. a. O. 400.*)

Einwirkung des Iods auf Thiobenzamid,

von

A. W. Hofmann.

Verf. hat bei der Einwirkung von Iod auf Thiobenzamid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5S\\H_2\end{matrix}\right\}N$, eine neue schwefelhaltige Verbindung erhalten.

Das Thiobenzamid wurde dargestellt durch Einleiten von Schwefelkohlenstoff in eine Lösung von Benzonitril in ammoniakhaltigem Alkohol. Die sich nach einigen Stunden abscheidenden schönen gelben Nadeln waren nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein. — Eine kaltgesättigte Lösung von Thiobenzamid entfärbt sich bei Zusatz von alkoholischer Iodlösung unter Abscheidung von Schwefel; setzt man soviel Iod zu, bis nach kurzem Aufkochen freies Iod nachweisbar ist, so erstarrt das Filtrat beim Eingiessen in Wasser zu einem Brei von verfilzten Nadeln, die sich durch Waschen mit kaltem Wasser schnell von anhängender Iodwasserstoffsäure befreien lassen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden.

Die reine Substanz bildet lange, glänzende, schneeweisse Nadeln, die bei 90° schmelzen und bei sehr hoher Temperatur unzersetzt sublimiren; sie löst sich ausser in Alkohol auch in Aether, Chloroform und Benzol. Selbst bei stundenlangem Kochen der alkoholischen Lösung mit einem Bleisalze bildet sich kein Schwefelblei, erst nach mehrtägigem Erhitzen mit alkoholischer Natronlösung tritt der Schwefel in der Form von Schwefelnatrium und, wie es scheint, von Natriumhyposulphit aus. Auch beim Kochen mit mässig concentrirter Salpetersäure wird der Schwefel nicht oxydirt. Die Schwefelbestimmung gelingt aber leicht, wenn man den Dampf der Verbindung über ein glühendes Gemenge von Salpeter und Natriumcorbonat leitet. Wie das Jod wirkt auch das Chlor, das Brom und mässig verdünnte Salpetersäure auf das Tiobenzamid; bei ihrer Anwendung bildeten sich indessen leicht substituirte Producte. Die Krystalle besitzen die Formel $C_{14}H_{10}N_2S$ und entstehen somit nach $2C_7H_7NS + 2I_2 = C_4H_{10}N_2S + 4HI + S$. Sie bestehen also aus 2 Mol. Benzonitril, die durch Schwefel zusammengehalten werden; wahrscheinlich hängen die ausserhalb

der Phenyl-Gruppe befindlichen Kohlenstoffatome durch den Schwefel zusammen, diese Kohlenstoffatome sind mit den Stickstoffatomen doppelt verkettet und schliesslich findet auch Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen statt. Für diese Ansicht spricht das Verhalten der Substanz gegen Wasserstoff. Die neue Verbindung ist ausserordentlich beständig. Sie lässt sich mit Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder mässig concentrirter Salpetersäure lange Zeit auf 150° erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich bei gelindem Erwärmen und fällt auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus. Bei tagelangem Kochen mit Alkalien giebt sie, wie bemerkt, Sulphid, ferner Ammoniak und Benzoësäure.

Die Benzoësäure wurde an der Schwerlösigkeit ihres Natronsalzes, am Schmelzpunkte und durch Analyse des Silbersalzes erkannt.

Bei dieser Zersetzung wird offenbar zuerst der Schwefel abgetrennt und dann das Benzonitril in Ammoniak und Benzoësäure gespalten. — Versetzt man die alkoholische Lösung mit Zink und Salzsäure, so entwickeln sich Ströme von Schwefelwasserstoff, und es entsteht eine neue Basis, $C_{14}H_{14}N_2$.

Wenn die alkoholische Lösung mit Wasser keinen Niederschlag mehr giebt, also von der ursprünglichen Verbindung Nichts mehr enthält, so fügt man so viel Alkali hinzu, bis das Anfangs fallende Zinkhydroxyd gelöst ist. Die Basis findet sich dann in einer aufschwimmenden Alkoholschicht, und bleibt nach dem Verdunsten des Alkohols zurück. Sie wird in Aether gelöst und demselben durch Salzsäure entzogen, wobei im Aether eine kleine Menge braunen Harzes gelöst bleibt. Die salzsaure Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein in unvollkommenen Krystallen erstarrendes Oel, die Lösung des Salzes lässt auf Zusatz von Ammoniak ölartige, krystallinisch erstarrende Tropfen fallen und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit erfüllt sich mit irisirenden Blättchen.

Das bei 100° getrocknete Chlorhydrat besitzt die Formel $C_{14}H_{14}N_2.HCl$, das gleichfalls bei 100° getrocknete krystallinische Platinsalz die Zusammensetzung $2\,(C_{14}H_{14}\,N_2,\ HCl)\,PtCl_4$. Bei der Bildung dieser Basis sind 4 At. Wasserstoff an Stelle von 1 Atom Schwefel getreten:

$$C_{14}H_{10}N_2S + 3H_2 = H_2S + C_{14}H_{14}N_2.$$

Unter (selbst mehrere Tage lang) fortgesetztem Einflusse von Wasserstoff (Zink und Salzsäure) wird die Basis nicht verändert, und zerfällt nicht, wie man erwarten konnte, in Benzylamin:

$$C_{14}H_{14}N_2 + 2H_2 = 2C_7H_9N.$$

Die Basis ist isomer mit dem *Aethenyldiphenyldiamin* $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$, welches Verf. (*C.-Bl. 1866. 308.*) bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Essigsäure und Anilin erhielt, und das, wie die Basis, einsäurig ist. Beide Substanzen sind jedoch nicht identisch.

Die Krystallformen beider Basen und ihrer Salze weichen wesentlich von einander ab; ausser dem genannten Salze hat Verf. noch das schöne salpetersaure Aethenyldiphenyldiamin mit dem nur schwierig in sechsseitigen Tafeln krystallisirenden Salze der neuen Basis verglichen. Das Aethenyldiphenyldiamin ist ferner völlig neutral, während die alkoholische Lösung der neuen Basis deutlich alkalisch reagirt. Das Aethenyldiphenyldiamin schmilzt bis 137°, die neue Basis schon bei 71°: Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Aethenyldiphenyldiamin ohne Schwärzung in Sulphanilsäure und Essigsäure zerlegt, die neue Basis unter Entwickelung von schwefliger Säure verkohlt. *(Ber. ch. Ges. II. 645.)*

Abkömmlinge der Schwefelsäure,

von

P. Schützenberger.

Löst man Schwefelsäureanhydrid in Kohlenstofftetrachlorid, so wird die Masse warm und färbt sich gelblich, während sie von Anfang an Kohlenstoffoxychlorid entwickelt. Erwärmt man sie im Wasserbade auf 50 – 60°, so kocht sie unter regelmässiger Entwickelung von Phosgengas. Erwärmt man, wenn diese zu Ende ist, stärker, so geht bei 72° das überchüssige Kohlenstoffchlorid über, dann steigt die Temperatur schnell auf 130° und es geht fast der ganze Retorteninhalt über; zurück bleibt eine geringe Menge Schwefelsäurehydrat.

Die bei 130° siedende Flüssigkeit zersetzt sich durch Wasser in Schwefelsäure und Salzsäure, ist farblos, raucht stark an der Luft und besitzt einen reizenden, an den der Chlormetalloide erinnernden Geruch. Die Analyse führte zu der Formel $S_2O_5Cl_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2.Cl}{SO_2.Cl}{>}O$. Dieses *Schwefeloxychlorid* wäre demnach identisch mit dem von Rose aus Schwefelsäureanhydrid und Halbchlorschwefel S_2Cl_2 erhaltenen Producte, unterscheidet sich aber doch noch von ihm.

Die von Rose dargestellte Verbindung siedet bei 145°, sinkt im Wasser unter und zersetzt sich erst nach einiger Zeit, während das vom Verf. dargestellte Product durch Wasser sofort zersetzt wird. Diese letztere Verschiedenheit könnte ihren Grund darin haben, dass die Substanz von Rose nicht rein war; sie kann noch Spuren von Halbchlorschwefel enthalten haben. Weitere Untersuchungen werden ergeben, ob beide Körper identisch oder isomer sind. (Vgl. Armstrong oben 18.)

Die Reaction zwischen dem Schwefelsäureanhydrid und dem Chlorkohlenstoffe findet statt nach

$$S_2O_6 + CCl_4 = CCl_2O + S_2O_5Cl_2.$$

Chloroform könnte bei derselben Reaction Formylchlorid geben nach

$$S_2O_6 + CHCl_3 = CHOCl + S_2O_5Cl_2.$$

Dieses Verfahren zur leichten Darstellung grosser Mengen Phosgengas hat Verf. benutzt, um die von Harnitz-Harnitzky gemachte Angabe zu prüfen, dass sich aus Phosgen und Benzol Benzoësäure bildet. Berthelot hatte dieselbe nicht bestätigt, und auch Verf. hat aus Benzol und Kohlenstoffoxychlorid, wenn sie in reinem Zustande zu dem Versuch verwendet wurden, keine Benzoësäure erhalten.

Das Kohlenoxychlorid wurde in zwei Waschflaschen geleitet, die nur reines Benzol enthielten, die erste, welche das Schwefeloxychlorid zurückhalten sollte, nur wenig. Das mit Phosgen beladene Benzol wurde 12 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres fand kein Druck statt; der Geruch nach Phosgen war nicht verschwunden. Beim Schütteln mit Kali erwärmte sich die Flüssigkeit unter Bildung von Chlorkalium und kohlensaurem Kali, aber die Lösung enthielt keine Spur Benzoësäure.

Dagegen gelingt die Bildung von Benzoësäure, wenn man das Gemenge von Kohlenstoffchlorid und Schwefelsäureanhydrid bei 100° direct auf das Benzol einwirken lässt. Es entsteht dabei Sulphobenzol in ziemlich grosser Menge, ferner Sulphurylchlorid, phenylschweflige Säure, Salzsäure und eine merkliche Menge Benzoësäure. Man erhält sie, wenn man das Product mit Wasser behandelt und die wässrige Flüssigkeit concentrirt.

Benzoësäure erhält man auch in kleinerer Menge, wenn man Benzol mit der Platinverbindung $(CO)_3Pt_2Cl_4$ (*C.-Bl. 1869 624.*) auf 200° erhitzt. (*C. r. LXIX. 352; Bull. Soc. chim., 2. sér. XII. 200.*)

Bringt man Zink in eine wässrige Lösung von schwefliger Säure, so nimmt die Flüssigkeit in wenig Augenblicken eine gelbe Färbung an und besitzt dann die Eigenschaft, Indigo und Lackmus zu entfärben, Nach einiger-Zeit scheidet die

Flüssigkeit Schwefel ab und verliert ihre Activität. SCHOENBEIN (*J. pr. Ch., LXI. 193.*), welcher diese merkwürdige Beobachtung zuerst gemacht hat, nahm dabei die Bildung von Ozon an; da aber die Farbe des Indigs und des Lackmus an der Luft wieder erscheinen, so liegt dem Vorgange eine Reduction zu Grunde. Die Entfärbung findet auch statt mit der vom Zink getrennten Flüssigkeit, kann also nicht von einer vereinten Wirkung des Metalls und der schwefligen Säure herrühren, sondern von einer eigenthümlichen Schwefelverbindung, die bis dahin nicht bekannt war.

Zahlreiche Versuche, sie zu isoliren, waren vergebens wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich die reducirenden Eigenschaften verlieren. Die Flüssigkeit erreicht in einigen Minuten ein Maximum des Reductionsvermögens, das aber ziemlich schnell unter Verschwinden der gelben Färbung und Ausscheidung von Schwefel wieder abnimmt. Unterschwefligsaures Zink bildet sich dabei erst, wenn das Entfärbungsvermögen wieder abnimmt. Die gelbe reducirende Flüssigkeit giebt mit schwefelsaurem Kupfer augenblicklich in der Kälte, je nach der Menge des letzteren, einen rothen Niederschlag von *Kupferhydrür*, oder bei Ueberschuss von Kupfervitriol ein Gemisch von Kupferhydrür und metallischem Kupfer. Das Kupferhydrür verwandelt sich ziemlich schnell in Kupfersulphür, weil die schweflige Säure durch das Kupferhydrür wie durch Schwefelwasserstoff reducirt wird. Die gelbe Flüssigkeit reducirt auch Silber- und Quecksilbersalze zu Metall. Wenn die Flüssigkeit ihr Maximum der Reductionsfähigkeit erreicht hat, reducirt sie, nach Bestimmungen mit übermangansaurem Kali, 1,5 mal so stark als die Lösung der schwefligen Säure, aus der sie bereitet war. — Man kann das Zink auch ersetzen durch Eisen, Mangan und Magnesium. Während der Lösung des Metalles entwickelt sich kein Wasserstoff.

Lässt man auf doppelt schwefligsaures Natron Zinkspäne unter Abschluss der Luft und unter Abkühlung einwirken, so ist das Entfärbungsvermögen des Productes ausserordenttich viel stärker und bleibt unter Abschluss der Luft unverändert. Das Zink löst sich zum Theil, ohne dass sich die Flüssigkeit gelb färbt und ohne Wasserstoffentwickelung. Zuletzt setzt sich schwefligsaures Zink-Natrium ab. Die Zinkspäne, von denen man die Flüssigkeit abgegossen hat, erwärmen sich bis auf 55—60° in Folge einer Oxydation der sie tränkenden Flüssigkeit; auch die Flüssigkeit allein wird an der Luft warm und verliert, wenn sie einige Zeit der Luft ausgesetzt wird, ihre eigenthümlichen Eigenschaften und enthält dann nur noch schwefligsaures Zink-Natrium und doppeltschwefligsaures Natrium. Blaues Lackmuspapier entfärbt sich in der noch nicht oxydirten Flüssigkeit augenblicklich und wird an der Luft wieder roth. Um die fragliche Substanz rein zu erhalten, verfährt Verf. in folgender Weise:

Etwa 0,5 Liter der Flüssigkeit weider in einen zu $^3/_4$ mit starkem Alkohol gefüllten, 2 Liter fassenden Kolben gegossen und dieser fest verschlossen. Es bildet sich ein krystallinischer, grösstentheils aus schwefligsaurem Zinknatrium bestehender Niederschlag, der eine kleine Menge der Substanz beigemengt enthält; der grössere Theil derselben bleibt in Lösung. Wasser löst einen Theil des Niederschlags und lässt eine reichliche Menge des schwerlöslichen Doppelsalzes ungelöst. Mit der alkoholischen Lösung wird eine Flasche völlig gefüllt und gut verschlossen an einen kühlen Ort gestellt, wo sich die Flüssigkeit nach einigen Stunden oder später fast ganz in ein Netzwerk feiner farbloser Nadeln verwandelt, die man auf ein Leinentuch bringt und schnell abpresst. Auf dem Tuche bleibt eine verhältnissmässig nicht sehr reichliche Menge wirksamer Substanz, während der Alkohol gar nichts mehr davon enthält. Die so gewonnene feste Masse erwärmt sich augenblicklich, wesshalb man sie schleunigst in das möglichst vollkommene Vacuum bringen muss. In demselben zerfällt sie zu einem weissen Pulver, das sich in trockenem Zustande an der Luft nicht erwärmt und unverändert bleibt, sich in Wasser sehr leicht, gleichfalls in verdünntem Alkohol löst, nicht aber in starkem Alkohol. Es enthält nur noch 1,5—2 p c. Zink, das offenbar von beigemengtem Doppelsalz herrührt; man kann es von dem Zinke befreien, wenn man die Krystalle in sehr wenig Wasser löst und mit Alkohol fällt. Auch lässt sich die Verbindung ohne Anwendung von Zink darstellen, so dass das Zink nicht in die Zusammensetzung eingeht.

Die Krystalle hinterlassen bei ihrer Oxydation an der Luft doppeltschwefligsaures Natron, ohne dass sich dabei schweflige Säure oder ein anderes Gas entwickelt.

Ihre Lösung entfärbt augenblicklich Indigschwefelsäure und Lackmus, fällt Kupferhydrür aus schwefelsaurem Kupfer und Silber aus salpetersaurem Silber. Sie schmecken brennend, dem Disulphite ähnlich. Beim Erhitzen im Glasrohre geben sie nach dem Trocknen im Vacuum etwas Wasser, Schwefel und schweflige Säure ab und hinterlassen schwefelsaures Natrium und Schwefelnatrium. Die Analyse der trockenen Krystalle führte zu Zahlen, die sich denen des wasserfreien Natriumdisulphits sehr nähern. Die Entwickelung von Wasser und die Abscheidung von Schwefel zeigen aber die Gegenwart von Wasserstoff in der Verbindung an, und dieser schwach gebundene Wasserstoff ist es, welcher den Verbindungen die Eigenschaften des Wasserstoffes im Entstehungszustande verleiht.

Die Verbindung ist das Natronsalz einer eigenthümlichen, der unterphosphorigen Säure entsprechenden Säure und enthält weniger Sauerstoff als die schweflige Säure. Ihre Formel ist $\left.\begin{matrix}S\Theta H\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta$, wenn die des Natriumdisulphits $\left.\begin{matrix}S\Theta_2\\ H,Na\end{matrix}\right\}\Theta$ ist. In Berührung mit feuchter Luft erfährt sie Oxydation nach

$$\left.\begin{matrix}S\Theta H\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta = \left.\begin{matrix}S\Theta_2\\ HNa\end{matrix}\right\}\Theta$$

Die freie Säure würde die Formel $(S\Theta H)H\Theta$ besitzen. Sie ist viel weniger beständig, als das Natronsalz, und bildet sich aus Zink und schwefliger Säure nach

$$S\Theta_2 + H_2\Theta + Zn = (S\Theta_3)_2Zn + H_2$$
$$S\Theta_2 + H_2 = S\Theta H.H\Theta$$

Man erhält sie auch, wenn man verdünnte Schwefelsäure (1 Mol. im Liter) auf die Krystalle giesst; sie bildet eine schön orangegelbe Flüssigkeit, die ein sehr starkes Entfärbungsvermögen besitzt, sich aber bald unter Entfärbung und Abscheidung von Schwefel zersetzt. Verf. nennt die Säure *hydroschweflige Säure.*

Das hydroschwefligsaure Natron bildet sich auch, wie bemerkt, bei Anwendung anderer Metalle (Eisen, Mangan, Magnesium). — Das unterschwefligsaure Natron, welches bei dieser Reaction auftritt, bildet sich erst aus dem hydroschwefligsauren Salze nach

$$2S\Theta H, NaO = H_2\Theta + S_2\Theta_3Na_2.$$

Füllt man doppeltschwefligsaures Natron in eine Thonzelle, stellt diese in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser und unterwirft die Flüssigkeit der Elektrolyse, indem man den negativen Pol in der Salzlösung hält, so entwickelt sich zwar am positiven Pole Sauerstoff, am negativen indess kein Gas; gleichzeitig entsteht in der Salzlösung Hydrosulphit. Es genügt selbst, im Bunsen'schen Element die Salpetersäure durch doppeltschwefligsaures Natron zu ersetzen, um diese Thatsache zu constatiren und man erhält so ein Element, das an Stärke dem Bunsen'schen nicht viel nachgiebt, und sich ziemlich lange Zeit constant hält. (*C. r. LXIX. 196*; *Bull. 121.*)

Zur Fabrication des Zuckers,

von

DUBRUNFAUT; AD. RENARD; F. MARGUERITTE.

DUBRUNFAUT hat mittels der Barreswil'schen Flüssigkeit in sehr vielen Sorten rohen oder raffinirten Rübenzuckers beträchtliche Mengen (0,002—0,012) *Glykose* aufgefunden. Auch seit 15—20 Jahren aufbewahrte Proben enthielten dieselbe und nur in einem 1850 mittels Baryt dargestellten Melassezucker waren blos Spuren davon nachweisbar. Fast alle in dieser Hinsicht unreine Zucker gaben eine neutrale

oder häufiger saure Lösung, woraus folgt, dass sie nicht nach der Alkali-Methode dargestellt waren. Indess fällt die Glykosereaction manchmal sehr stark aus bei Zuckersorten, deren Lösung schwach alkalisch ist. Bedenkt man nun, dass der nicht krystallisirende Zucker vor 20 Jahren nicht im rohen Zucker vorkam, und dass sich dieser gleichzeitig mit der Anwendung der Kohlensäure einstellt, so muss man zugeben, dass durch die Kohlensäure die Zucker zwar weniger gefärbt und nicht so bitter erhalten werden, andererseits aber andere Veränderungen erleiden. (*C. r. LXVIII. 546.*)

Selbst weisser Kandis kann bis 0,01 Glykose enthalten, was daher rührt, dass der Syrup, aus welchem er krystallisirte, einer hohen Temperatur ausgesetzt war. In den ganzen Broden ist die Glykose nicht gleichmässig vertheilt; am wenigsten findet sich (in demselben Brode) in der Spitze und im Mantel, am meisten im Boden und in der Mitte. In der gleichen Weise sind auch die mineralischen Beimengungen im Brode vertheilt. Diese Verunreinigung des Rohrzuckers mit Glykose ist natürlich nicht ohne Einfluss auf die optische Bestimmung des Zuckers geblieben.

Als das Saccharimeter von Soleil in die Praxis eingeführt wurde, nahm man als Drehungsäquivalent 16,471 Grm. an; diese Menge drehte, in 0,1 Liter Wasser gelöst in 0,2 Mtr. langer Röhre so stark als eine 1 Meter dicke, rechtwinkelig zur Achse geschnittene Bergtkrystallplatte. Als man mittels Baryt einen reineren Zucker darzustellen vermochte, sank diese Zahl auf 16,390, wofür man in der Praxis 16,350 annahm. Dubrunfaut hat aber noch reineren Zucker dargestellt, der allerdings noch Spuren Asche, Wasser, Glykose, Milchsäure enthielt, hofft aber, dass die Zahl mit der fortschreitenden Reinheit des Präparats noch unter 16 sinken wird. Einmal hat er die Zahl 15,976 berechnet. (*C. r. LXVIII. 818.*)

Renard hat Untersuchungen angestellt über die *Wanderung des Stickstoffes* bei der Rübenzuckerfabrication, dabei aber nur den Stickstoff der Eiweisskörper und der Ammoniaksalze berücksichtigt.

Der Stickstoff der Eiweisssubstanzen wurde durch Glühen mit Natronkalk bestimmt, das Ammoniak der Salze durch Kochen der mit Schwefelsäure neutralisirten Substanz mit Magnesia.

In den Rüben fand er 0,1492 p. c. N aus den Proteïnkörpern, 0,0116 p. c. N aus den Ammoniaksalzen; die entsprechenden Zahlen beim Rübenmarke waren in der Rinde 0,2768 u. 0,0104 p. c.; beim Saft 0,0864 u. 0,0159 p. c. Durch das Behandeln mit Kohle nimmt der Stickstoffgehalt aus den Eiweisskörpern ab, bei den folgenden Operationen zu, die Melasse (namentlich die des zweiten Auszugs) ist am reichsten daran (1,2640 p. c.), der erste Zucker frei davon; der Stickstoff aus den Salzen unterliegt nur geringen Schwankungen.

Auch schlägt Renard vor, das bei der Zuckerfabrication entweichende Ammoniak zu gewinnen. Ein Liter Saft giebt 0,539 Grm. Stickstoff, was 2,193 Grm. schwefelsaurem Ammoniak entspricht. Eine Fabrik, die jährlich 20 Millionen Kgrm. Rüben verarbeitet, wird demnach 4386 Kgrm. Ammoniaksulphate liefern können. (*C. r. LXVIII. 1333.*)

Margueritte giebt ein Verfahren an, von den 50 p. c. Zucker, welche in der Melasse verloren gehen, einen grossen Theil wiederzugewinnen.

Versetzt man Melasse mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, so gehen in Lösung Metapektinsäure, Parapektinsäure, Milchsäure, Aepfelsäure, Mannit, Assamar, Farbstoffe, während im Niederschlage Zucker, Meta- und Parapektin-, Apogucinsäure und schwefelsaure Salze enthalten sind. Der niedergeschlagene Zucker lässt sich nun zwar mit Alkohol von 70—80° ausziehen, allein in der Kälte löst er sich nur langsam und es wird dazu viel Alkohol gebraucht und das Arbeiten mit einer flüchtigen und entzündbaren Flüssigkeit in der Wärme hat viele andere Nachtheile. Mischt man dagegen die Melasse mit Alkohol von 85°, so bleibt der Zucker in Lösung, während die Sulphate und der grösste Theil der unlöslichen Substanzen gefällt werden; fügt man dann noch ein Vol. Alkohol von 95° hinzu, so entsteht eine über-

sättigte Zuckerlösung, aus welcher sich der Zucker auf Zusatz von festem Zucker schnell zur Ausscheidung bringen lässt. Für sich braucht die übersättigte Lösung 8 Tage zur völligen Abscheidung des Zuckers, nach Zusatz von Zucker höchstens 5 Stunden. MARGUERITTE giebt folgendes Beispiel.

Es wurde 1 Kgrm. Melasse von 47° B. mit 1 Liter Alkohol von 85° versetzt, der 5 p. c. Schwefelsäuremonohydrat enthielt. Das Filtrat wurde mit 1 Liter Alkohol von 95° und noch mit 500 Grm. pulverförmigen Zuckers vermischt, wonach sich noch 350 Grm. Zucker (70 p. c. des in der Melasse enthaltenen) ausschieden. Der Niederschlag enthielt nach dem Trocknen 99,50 p. c. krystallisirten Zucker, 0,05 Asche und unbestimmte Mengen Glykose. Die in der Lösung überflüssige Schwefelsäure kann durch Zusatz von 0,6 p.c. Chlorbarium oder Chlorcalcium niedergeschlagen werden und der Zucker enthält dann weder Sulphate noch Chloride.

MARGUERITTE hat auf diese Weise schon 10000 Kgrm. verschiedener zuckerhaltiger Abfälle verarbeitet. Seine Methode erhöht die Ausbeute an Zucker um 24—26 p. c., liefert direct ein reines Product und macht die Anwendung der Thierkohle fast ganz überflüssig. (*C. r. LVXIII. 428.*)

Krystallisirtes Digitalin,

von

C. A. NATIVELLE.

Zur *Darstellung* des krystallinischen Digitalins werden 100 Th. Digitalispulver mit einer Lösung von 25 Th. Bleizucker in 100 Th. Wasser 12 Stunden stehen gelassen und mit Wasser erschöpft, der Rückstand mit Alkohol von 50° ausgezogen, bis die Lösung geschmacklos ist, der Auszug mit einer Lösung von 4 Th. Bleizucker und das Filtrat mit einer Lösung von 2 Th. phosphorsaurem Natron versetzt und von der filtrirten Flüssigkeit der Alkohol im Wasserbade abdestillirt. Im Destillationsrückstande sind kleine, von einer gelben, stark bitteren Substanz umgebene Krystalle suspendirt. Man verdunstet das Ganze auf etwa 10 Thle., mischt den Niederschlag mit kaltem Wasser, presst ihn ab und löst ihn in seinem doppelten Gewichte Alkohol von 60° in der Wärme. Beim Erkalten scheiden sich zuerst Krystalle einer unwirksamen Substanz aus, nach einigen Tagen aber strahlige gelbliche Krystalle von Digitalin, die aus Alkohol von 80° unter Zusatz von Kohle umkrystallisirt und nach dem Trocknen mit 20 Th. Chloroform geschüttelt werden, wobei sich nur das Digitalin löst, während die fremde unwirksame Substanz zurückbleibt. Beim Abdestilliren des Chloroforms bleibt das Digtalin noch gefärbt zurück; rein erhält man es durch Umkrystallisiren mit Alkohol und Kochen mit Thierkohle.

Das krystallisirte Digitalin ist neutral, stickstofffrei, geruchlos, von sehr bitterem, lange andauerndem Geschmacke, löst sich in Chloroform in jedem Verhältnisse, bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 12 Th. Alkohol von 90°, leichter in siedendem, weniger in absolutem Alkohol, in alkoholfreiem Aether nur spurenweise, in siedendem Wasser fast gar nicht. Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe, die durch Bromdämpfe johannisbeerroth, durch Wasser wieder grün wird. Salzsäure löst es mit grünlich gelber Farbe und Wasser fällt aus dieser Lösung ein Harz. Die Analyse entsprach annähernd der Formel $C_{25}H_{40}O_{15}$.

Die dem Digitalin beigemengte, krystallinische, in Chloroform unlösliche Substanz erhält man leicht rein durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Sie bildet feine, farblose, völlig geschmacklose Nadeln, die neutral und stickstofffrei sind, löst sich weniger in Alkohol als Digitalin, kaum in Aether, in Chloroform und Wasser. Schwefelsäure löst sie mit johannisbeerrother Farbe, die auf Zusatz von Wasser gelb wird. Salpetersäure löst sie ohne Färbung, Salzsäure nur unvollständig. Sie ist bis jetzt nicht analysirt worden. (*J. pharm., IX. 255*; *Ztschr. Ch., n. F., V. 401.*)

Darstellung von Chloralhydrat,

von

Z. Roussin; D. Müller und R. Paul.

Zur Darstellung von Chloralhydrat leitet Roussin so lange Chlor in absoluten Alkohol, bis keine Reaction mehr stattfindet und die Flüssigkeit selbst beim Sieden grünlich gelb bleibt, kühlt das Product auf 0° ab, presst die Krystallmasse zwischen Leinen oder Fliesspapier stark ab, bis sie keinen Fleck mehr macht, und trocken und zerreiblich geworden ist, und destillirt sie mit wenig Kreide. Die ganze Flüssigkeit erstarrt dann bis auf den letzten Tropfen zu harten brüchigen Krystallen.

Reines Chloralhydrat ist völlig weiss und krystallisirt in verworrenen langen Nadeln; sein Geruch ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht besonders stark und erinnert etwas an den des Chloroforms und des Chlorkalkes; es schmeckt Anfangs süss, später etwas scharf. An der Luft verflüchtigt es sich vollständig, ohne merklich Feuchtigkeit anzuziehen, kann aber nichts desto weniger in feuchter Atmosphäre zerfliessen. Es schmilzt bei 56° zu einer klaren, stark lichtbrechenden Flüssigkeit und siedet constant bei 145°. Es löst sich vollständig in sehr wenig Wasser, löst sich auch in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Fetten. Seine wässrige Lösung ist fast geruchlos, gegen Lackmuspapier neutral und verändert Silberlösung nicht; selbst wenn sie ziemlich verdünnt ist, trübt sie sich in der Kälte sofort auf Zusatz von Kalilauge und riecht dann nach Chloroform. *(C. r. LXIX. 1144.)*

Mueller und Paul beschreiben ihr Verfahren, über welches schon (*C.-Bl. 1869. 1037*) berichtet wurde, ausführlicher; sie nehmen nur kleine Mengen Alkohol (250 Grm.) in Arbeit und erzielen dabei eine Ausbeute von 200 p. c. Das Chlor wird erst in eine leere Flasche, darauf durch ein langes Chlorcalciumrohr geleitet, und dann durch ein Rohr, das höher ist als das Sicherheitsrohr der Chlorentwickelungsflasche (um das Rücksteigen des Alkohols zu verhindern) in einen langen und engen (keulenförmigen) Kolben von 750 C.-C. Inhalt; der Kolben wurde so eng und so gross gewählt, damit das Chlor durch eine lange Schicht Alkohol streichen muss und sich die leichten condensirbaren Dämpfe an der Wand des Kolbens verdichten können. Kühlapparate wurden nicht angewendet, weil sie das Entweichen der Salzsäure verhindern und so die Bildung von Chloräthyl und Wasser veranlassen. Im Korke des Kolbens ist ein Thermometer befindlich. Ein Ableitungsrohr führt je nach Bedarf entweder direct in die Luft oder erst in eine Vorlage. In den ersten Stunden lässt man die Temperatur nicht über 30° steigen; beginnt sich der Alkohol zu färben, so vertauscht man das Wasserbad, in welchem der Kolben bis dahin stand, mit einem Sandbade und erwärmt auf 60°, dann binnen sechs Tage allmälig steigend bis auf 100°. Hat die Temperatur 85° erreicht, so werden die aus dem Apparate entweichenden Dämpfe erst in die letzte Vorlage geleitet, ehe sie in den Abzug gelangen. Ist die Reaction zu Ende, so schmilzt man das erstarrte Chloralhydrat wiederholt und giesst es in einen anderen Kolben; zuletzt wird es der Destillation unterworfen, wobei die letzten Tropfen schwärzen. Schöne Krystalle erhält man, wenn man das geschmolzene Chloralhydrat an einem trockenen warmen Orte stehen lässt und das noch flüssige Chloralhydrat von den Krystallen abgiesst.

Das Destillat und die Krystalle sind vollkommen farblos und geben mit Wasser eine ganz klare neutrale Lösung, die mit Silbersalz keine Spur einer Trübung zeigt. Destillat und Krystalle sind nach der Analyse chemisch reines Chloralhydrat. Reagirt das Destillat noch sauer, so kann man es mit scharf getrockneter Kreide destilliren; krystallisirt es wegen seines Wassergehalts schlecht, so destillirt man es nach Zusatz von etwas, bei 150° getrocknetem Chlorcalcium.

Die Färbung der Flüssigkeit ist kein Beweis, dass das Chlor nicht mehr auf den Alkohol einwirkt; sie verschwindet (Anfangs) beim Steigen der Temperatur. Während der beiden letzten Tage geht das Chlor grösstentheils unabsorbirt durch (und kann in eine andere Portion Alkohol geleitet werden); gleichwohl ist aber der Process noch nicht zu Ende; das fernere Einleiten von Chlor vollendet aber nicht blos die Reaction, sondern treibt auch die Salzsäure aus dem Producte aus. *(Pharm. Ztg. 1869 No. 100.)*

Abkömmlinge des Naphtols,

von

L. Darmstädter und H. Wichelhaus; L. Schaeffer.

Bei der Darstellung von Nitroabkömmlingen des Naphtols sind Darmstaedter und Wichelhaus auf unerwartete Schwierigkeiten gestossen. Bei der Behandlung des Naphtols mit Salpetersäure von verschiedener Concentration unter mannigfacher Abänderung der Bedingungen wurden keine charakteristischen Producte erhalten. Dagegen wurde der von Martius als *Dinitronaphtol* beschriebene Körper mit allen Eigenschaften erhalten beim Eintragen einer Lösung von α-Naphtolsulphosäure in Salpetersäure. Die Flüssigkeit färbt sich bald roth und es scheidet sich ein gelber Körper ab, der, durch Umkrystallisiren rein erhalten, bei 138° schmilzt und namentlich aus heissem Chloroform in wohl ausgebildeten gelb durchscheinenden Prismen krystallisirt.

Durch Schmelzen von Naphtalindisulphosäure mit Kalihydrat und Versetzen der Lösung der Schmelze mit Salzsäure fällt *Naphtodioxyl* $C_{10}H_6(OH)_2$ in farblosen Nadeln.

Gef. 75,11 p. c. C und 5,04 H; bei 75,00 C und 5,00 H. Es löst sich leicht in Alkohol, in Aether und in Chloroform, schwerer in heissem Wasser; die aus diesen Lösungsmitteln erhaltenen Nadeln fallen beim Trocknen zu einem silberglänzenden Pulver zusammen, können aber in consistenterer Form erhalten werden. Die nicht ganz reinen Lösungen zeigen einen auffallenden Dichroismus von Blau und Braun. Beim Erhitzen im Röhrchen färbt sich das Naphtodioxyl bei 230° gelb, dann braun, ohne aber zu schmelzen.

Darmstaedter und Wichelhaus haben auch versucht, das zweiwerthige Naphtodioxyl sowie die dreiwerthige Pyrogallussäure in carboxylhaltige Verbindungen überzuführen, wie Eller das Phenol in Salicylsäure, nämlich durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium, jedoch ohne Erfolg. Dagegen lassen sich aus dem Naphtodioxyl mit Leichtigkeit einfahe Abkömmlinge, Aether u. s. w. darstellen. (*Ber. ch. Ges. II. 113.*)

Schaeffer hat aus den beiden Naphtolen durch Einwirkung von Acetylchlorid die Essigäureäther dargestellt.

Die Naphtole wurden am Rückflusskühler, nach dem Aufhören der Anfangs sehr lebhaften Salzsäureentwicklung, so lange mit Acetylchlorid im Wasserbade erwärmt, bis alles Naphtol gelöst war, dann das Acetylchlorid überdestillirt, der Rückstand mit Alkohol übergossen, und die Lösungen im Wasserbade eingedampft.

Der *α-Naphtolacetyläther*, $C_{10}H_7O(C_2H_3O)$ bildet nach dem Mischen mit Wasser und Trocknen im Vacuum über Aetzkali eine gelbliche, mit der Zeit dunkler werdende, fast geruchlose, ölige Flüssigkeit, die sich nicht in Wasser löst, leicht dagegen in Alkohol, in Aether und in Chloroform. Beim Destilliren mit Wasserdämpfen und selbst schon beim Abdampfen der alkoholischen Lösung auf dem heissen Wasserbade wird er unter Bildung von Naphtol und Essigsäure zersetzt. Die Analyse ergab obige Formel.

Der β-Naphtolacetyläther krystallisirt beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in gelinder Wärme. Nach dem einmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol und Trocknen im Vacuum über Kali bildet er kleine, weiche, glänzende Nadeln von schwachem aber angenehmem anisartigen Geruche, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, nicht in Wasser. Schmelzp. 60°. Zersetzt sich wie der α-Aether. (*A. a. O., 131.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 3. **Chemisches Central-Blatt.** 19. Januar 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Nach Lecoq de Boisbaudran sind die Spectren des Stickstoffs im elektrischen Lichte verschieden an beiden Polen sowohl als im Bogen. Ebenso sind die Spectren der Metalle mit der Art und Stärke der Wärmequelle verschieden. *(C. r. LXIX. 1189.)*

Bei der *Inversion des Rohrzuckers* findet nach Dubrunfaut Contraction statt. — Ein gleiches Aequivalent Salzsäure bewirkt die Inversion nicht halb so gut, wie Schwefelsäure, und dasselbe gilt auch von der Umwandelung des Stärkmehls in Zucker. Oxalsäure und Weinsäure invertiren sehr kräftig, ohne secundäre Producte, namentlich in der Siedehitze. Wie Verf mittels des Polarisationsapparates ermittelte, nimmt die Inversion (in der Kälte) ab im Quadrate der Zeiten und verhält sich direct proportional der Menge der angewandten Säure. Diese letzteren Thatsachen widersprechen der *Theorie von der Contactwirkung*, lassen aber die Inversion als eine rein chemische Wirkung erscheinen, als eine Spaltung des Rohrzuckers. *(C. r. LXIX. 1199.)*

Wichelhaus, H., **Darstellung von Zinkäthyl.** *(Ann. Chem. u. Pharm., CLII. 321; C.-Bl. 1868. 752.)*

Die sauerstoffhaltigen wahren (carboxylhaltigen) Säuren theilt H. Wichelhaus ein nach der Beschaffenheit derjenigen Seite des Moleküls, welche nicht dem Carboxyl angehört, in Alkohol (Oxy-)säuren, Aldehydsäuren (z. B. Glyoxalsäure), Ketonsäuren, Oxydsäuren:

$\mathrm{CH_2.OH}$	$\mathrm{CO.H}$	$\mathrm{CH_3}$	$\mathrm{CH_2}$ } O
$\mathrm{CO.OH}$	$\mathrm{CO.OH}$	CO	CH }
Alkoholsäure	Aldehydsäure	$\mathrm{CO.OH}$	$\mathrm{CO.OH}$
		Ketonsäure	Oxydsäure.

Die einfachste Oxysäure und Aldehydsäure muss 2 At. Kohlenstoff enthalten, die einfachste Ketonsäure und Oxydsäure 3 At C. In diese Gruppen treten dann alle diejenigen Säuren, welche bei höherem Kohlenstoff- und entsprechendem Wasserstoffgehalte denselben Charakter einmal im Molekül enthalten. Finden sich mehr als 3 At. O im Molekül, so sind entweder 2 At. O unter sich verbunden, wie im Chinon, oder die Säuren sind mehrbasisch, oder es wiederholt sich dieselbe Gruppirung (Dioxysäuren, Diketonsäuren), oder es finden sich mehrere der bezeichneten Charaktere neben einander im Molekül (Oxyketonsäure, Aldehyd-Oxydsäure u. s. w.). Verf. weist den Zusammenhang einer Ketonsäure, der Brenztraubensäure, mit dem Aceton nach. *(Ann. Chem. Pharm., CLII. 257; C.-Bl. 1869. 154.)*

* W. Heintz hat unter den *Oxydationsproducten des Glycerins durch Salpetersäure* Traubensäure, Ameisensäure, Glykolsäure und Glyoxylsäure nachgewiesen. Den Ursprung

der Traubensäure, $\Theta_4H_6\Theta_6$, vermuthet Vrf. in einem 4 At. Є enthaltenden Glycerin, $\Theta_4H_{10}\Theta_4$. *(Ann. Chem Pharm., CLII. 325.)*

L. Darmstädter erhielt aus Epichlorhydrin bei der Behandlung desselben mit Dreifachchlorphosphor und Brom Dibromchlorhydrin (Chlorhydrodibromhydrin), $\Theta_3H_5Br_2Cl$, (Siedp. 195—200°, Dichte bei 15° 2,004), dasselbe verhält sich also nicht wie eine hydroxylhaltige Substanz, sondern wie eine solche, welche den Sauerstoff ganz an Kohlenstoff gebunden enthält (Aceton und Oxyde). Das Epichlorhydrin hat also die Constitution $\begin{matrix} \Theta H_2Cl \\ \Theta H \\ \Theta H_2 \end{matrix}\Big\}\Theta$. Bei Vorhandensein von Hydroxyl wäre ein At. Cl an die Stelle von ΘH getreten. *(Ann. Chem. Pharm. CLII. 319; Ber. ch. Ges. II. 214.)*

Lässt man die neutralen Aether der Weinsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure mit starkem wässrigen Ammoniak stehen, bis die Flüssigkeit homogen geworden ist, so erhält man nach A. Lösch beim freiwilligen Verdunsten oder beim Concentriren im Vacuum nicht die Amide, sondern, wie Verf. vermuthet, Ammoniaksalze der Aminsäure oder der ursprünglichen Säure. Dagegen *entstehen die Amide* (der Bernsteinsäure und Citronensäure) bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak. *(Pharm. Ztg. Russl. VIII. 638.)*

* Maumené, J., Ueber den Invertzucker. *(C. r. LXIX. 1197.)* — **Dragendorff, Materialien** zu einer Monographie des Inulins. *(Pharm. Ztschr. Russl., VIII. 599.)*

Benzol und seine Homologen entzieht A. Clemm dem *Steinkohlenleuchtgase*, indem er es mit Theerölen, namentlich solchen, die einen höheren Siedepunkt als Benzol und Toluol haben, mit Petroleum, Schieferöl, fetten Oelen u s. w. in Berührung bringt, und das von ihnen gelöste Benzol u. s. w. durch fractionirte Destillation wieder abscheidet. *(Polyt. Notizbl., 1869. 380.)*

Bei der Beurtheilung der *Constitution der Naphtalinderivate* geht H. Wichelhaus von der Annahme aus, dass das Naphtalin aus zwei Benzolmolekülen besteht, welche durch zwei Kohlenstoffatome verbunden sind (vergl. *C.Bl. 1869. 1014*). Die Leichtigkeit, mit welcher das α-Naphtol Umwandlungen erleidet, sowie sein Verhalten gegen Reagentien (Chlorkalk, Eisenchlorid, Salzsäure) lassen es als Phenol erscheinen, da nun das β-Naphtol gerade entgegengesetzte Eigenschaften besitzt, so kann der Grund dieses Unterschieds in der verschiedenen Stellung der Hydroxyle gesucht werden. Verf. nimmt daher an, dass im β-Naphtol das Hydroxyl mit einem, den mittleren Kohlenstoffen benachbarten Kohlenstoffe verbunden ist, im α-Naphtol aber mit einem der vier anderen, seiner Stellung im Phenol entsprechend. Da ferner das α-Naphtol aus Naphtylamin (Nitronaphtalin) entsteht, die Menaphtylsäure aus Naphtylamin aber identisch ist mit der Naphtalincarbonsäure aus α-Naphtalinsulphosäure, so gehören zur Gruppe des α-Naphtols: Nitronaphtalin, Naphtylamin, α-Cyannaphtalin, α-Naphtalinsulphosäure, Menaphtoxylsäure, zur Gruppe des β-Naphtols dagegen die β-Sulphosäure und β-Cyannaphtalin. *(Ann. Ch. Pharm., CLII. 311.)* — Darmstädter, L. und H. Wichelhaus, Abkömmlinge des Naphtalins. *(Ann. Ch. Pharm., CLII. 298; C.-Bl. 1869. 1025. 1028. 1030; 1870. 48.)* — Schaeffer, L., Isomere Naphtole und Derivate derselben. *(Ann. Ch. Pharm., CLII. 279; C.-Bl. 1869. 277; 1870. 48.)* — Eller, Ad., Naphtol und Carbonaphtolsäure. *(Ann. Chem. Pharm., CLII. 275; C.-Bl. 1869. 277.)*

Claus, Ad. und S. Koch, Zur Kenntniss der Schwefelstickstoffsäuren. *(Ann. Ch. Pharm., CLII. 336; C.-Bl. 1869. 913.)* — Claus, Ad., Constitution der Sulphammonsäure und der übrigen sog. Schwefelstickstoffsäuren. *(Ann. Ch. Ph. CLII. 351; C.-Bl. 1869. 917.)*

Schaeffer, L., Krystallisirtes Algarothpulver und Antimonoxychlorür. *(Ann. Ch. Ph., CLII. 314; C.-Bl 1869. 256.)*

Um bei der *Fabrication von Traubenzucker* die Umwandelung des Stärkmehls vollständig zu machen, erhitzt Maubré dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure in verschlossenen eisernen Gefässen 2—4 Stunden auf 160°, sättigt dann mit Kreide u. s. w. *(Moniteur scient.; Journ. chim. méd., 5. sér., V. 558.)*

Ein *ächtes Grau* erhält man nach Bretonnière u. Comp. namentlich auf Leinen- und Hanffaser, wenn man die Garne oder Gewebe in eine entsprechend verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilber und dann in ein Bad von Schwefelkalium bringt. Chlor zerstört die Farbe. *(Bull. Soc. d'Encour., 1869. 335; Polyt. C.-Bl. 1869. 1595.)*

Wasserdichtes Papier erhält man nach Scoffern, wenn man seine Oberfläche nur kurze Zeit mit Kupferoxydammoniak (wodurch sie in eine klebrige Masse verwandelt wird) in Berührung lässt, dann zwei Blätter aufeinander presst und trocknet. *(Ann. du Génie civil, 1869. 613; Polyt. C.-Bl. 1869. 1596.)*

Zur *Fabrication von Aetzbaryt* erbitzt NICKLÈS ein Gemenge von schwefelsaurem Baryt, Holz- oder Steinkohle und Sägespänen in aufrecht stehenden Retorten, die ununterbrochen in Gebrauch bleiben und ohne Luftzutritt beschickt werden können. Das gebildete Schwefelbarium wird durch einen besonderen Dechargirungsapparat in den unteren Theil des Ofens gefördert, wo es abkühlt, ehe es mit der Luft in Berührung kommt. Die Entschwefelung wird mit Zinkweiss oder einem Gemenge von diesem mit metallischem Zink ausgeführt, die Lauge eingedampft und das Barythydrat im Kohlenoxydstrome (aus den Retorten) entwässert. Das Schwefelzink wird durch Rösten wieder nutzbar gemacht. 1000 Kgrm. wasserfreier Baryt kosten etwas über 155 Fr. *(Bull. Mulh., 1869. 435; Polyt. C.-Bl. 1869. 1571.)*

Ein *Chromeisenstein* aus der Nähe von Baltimore bestand nach der Analyse von J. HAYNES H. CORBIN aus 2,12 SiO_2, 40,79 Cr_2O_3, 4,20 Al_2O_3, 44,48 FeO, 2,32 CaO, 5,21 MgO, Spuren MnO und P_2O_5. — Aus demselben durch Reduction dargestelltes *Chromeisen* war silberweiss, bestand anscheinend aus einer Masse verworrener Nadeln, hatte die Härte des Feldspaths, war sehr spröd; Dichte 7,25. Wurde von Säuren sehr schwer angegriffen; aufgeschlossen wurde es durch Schmelzen mit doppeltschwefelsaurem Kali. Im elektrischen Strome hinterlässt es ein Skelett von Kohle mit viel krystallinischem Metall. Zur Bestimmung der Kohle liess sich das Verfahren von BOUSSINGAULT *(C.-Bl. 1869. 33.)* nicht anwenden; die Kohle wurde als Kohlensäure im Kaliapparate gewogen. Gef. 70,12 und 70,23 Fe, 26,25Cr, 0,26 Al, 2,16 Ca, 0,58 Mg, 1,69 C, Spur Silicium, kein Phosphor oder Schwefel; dies entspricht annähernd Fe_5Cr_2. — Aus diesem Chromeisen bereiteter Stahl besass in hohem Grade krystallinische Structur und nahm in schwacher Rothgluth ein sehr feines Korn an. Er liess sich biegen und in seiner Achse drehen, ohne Schaden zu leiden. Gehärtet besitzt er die Härte des Quarzes, ungehärtet die des Feldspaths; Dichte des gehärteten Stahls 7,79, des nicht gehärteten 7,8; die Dichte des letzteren nahm durch Hämmern noch zu. Bruch weiss, muschlig, sehr feinkörnig. Wurde von Salzsäure wie gewöhnlicher Stahl angegriffen unter Entwickelung stinkenden Wasserstoffs und Bildung eines öligen Schaums. Der polirte gehärtete und nicht gehärtete Stahl nahm mit verdünnten oder concentrirten Säuren keine Damascirung an. Zusammensetzung 95,92 und 95,27 Fe, 1,66 und 2,22 Cr, 1,69 und 2,38 Al, 0,44 Ca, 0,12 Mg, 0,12 Si, 0,98 C, Spuren Phosphor und Schwefel. *(Sill. J., XLVIII. 346.)*

CLARENCE A. WOLLE hat einen *Hercynit* von Peekskill N. Y. analysirt und ihn als Spinel erkannt. Von beigemengtem Magnetit wurde er durch Salzsäure, von Kieselsäure durch Kochen mit Sodalösung befreit. Wurde durch Schmelzen mit Soda nicht angegriffen. Zeigte unter dem Mikroskope oktaëdrische Spaltung und Krystallform, war auf Oberfläche und Bruch glasig, besass schwachen Glanz. Grün bis lauchgrün, das Pulver lichter. Undurchsichtig. Härte 7,5, Dichte 3,58. Nicht magnetisch. Vor dem Löthrohre unschmelzbar; schwimmt in der Sodaperle wie Kieselsäure im Phosphorsalze, ist beim Erkalten erst grün, dann grau; giebt mit Borax ein gelbgrünes, nach dem Erkalten olivengrünes Glas; löst sich im Phosphorsalze vollständig zu einem in der Wärme grünlichgelben, in der Kälte farblosen Glase. Gab mit doppeltschwefelsaurem Kali aufgeschlossen 29,40 p. c. Fe_2O_3 (= 5,26 Fe_2O_3 + 21,74 FeO), 12,84 MgO, 60,79 Al_2O_3, entsprechend ($^1/_2$ MgO + $^1/_2$FeO) + ($^{19}/_{20}$ Al_2O_3 + $^1/_{20}$ Fe_2O_3). *(Sill. Journ., XLVIII. 350.)*

TSCHERMAK, Form und Zusammensetzung der Feldspathe. *(Wiener Anz., 1869. 209.)* — DANA, JAMES D. und G. J. BRUSH, Ueber Magnetit. *(Sill. Journ., XLVIII. 360.)* — PECKHAM, S. F., Ueber den wahrscheinlichen Ursprung des Albertits und verwandter Minerale. *(Sill. Journ., XLVIII. 362.)*

ANDRAL, Ueber die Beziehung der Schwankungen in der Körpertemperatur zu den wesentlichen Bestandtheilen des Blutes und des Harns. *(C. r. LXIX. 1161)*; mit Bemerkungen von BOUILLAUD *(a. a. O. 1168)* und BECQUEREL *(a. a. O 1176.)* — A. SCHEURER-KESTNER hat in fossilen Knochen neben dem in Salzsäure unlöslichen Ossein in Salzsäure lösliches gefunden, um so mehr, je älter der Knochen war. *(C. r. LXIX. 1207.)*

A. PETIT fand in verschiedenen *Weinen* 0,50—5 Grm *Zucker* im Liter; durch das Alter veränderter enthält keinen. Weinessig zeigte im Soleil'schen Apparate 2—3° Ablenkung. Um den Zucker im Weine (mit Fehling'scher Flüssigkeit) zu bestimmen, muss man ihn erst mit Kohle entfärben. Das Resultat bleibt dasselbe, wenn man die Säure des Weins mit überschüssigem Bleiacetat entfernt hat. In Gährung lässt sich der Zucker erst versetzen, wenn er isolirt ist (durch Sättigen mit Kalkwasser und Extrahiren des Abdampfungsrückstandes mit Alkohol von 40°). *(C. r. LXIX. 1203.)* — W. O. ATWATER hat 4 Sorten amerikanischen Mais analysirt: A) frühes Dutton Corn; B) gewöhnliches Yellow Corn (Canada Corn); C) King Philip Corn (Rhode Island Corn); D) Stowell's Evergreen Sweet Corn, und gefunden:

	A	B	C	D
Wasser	8,08	10,52	9,79	10,86
Eiweisskörper	9,62	9,72	11,87	11,10
Zucker	3,00	4,78	3,05	11,64
Gummi	4,22	2,36	4,80	4,64
Stärke	65,40	64,49	62,23	49,58
Fett	5,67	4,42	4,45	7,66
Cellulose	2,52	2,40	2,21	2,63
Asche	1,52	1.31	1,60	1,89

(Sill. Journ., XLVIII. 352.)

Der *Nachweis des Natriums durch das Spectroskop* ist bekanntlich dadurch erschwert, dass sich die Natriumlinie fast in jeder Flamme findet. Nach Janssen ist nun die Natriumlinie im hellsten Theile einer leuchtenden Flamme nicht mehr wahrnehmbar, wird aber wieder sichtbar, wenn man eine Natronverbindung in die Flamme bringt. Je nach Umständen verstärkt man die Versuchsflamme durch ein oder zwei andere zwischen sie und das Spectroskop gestellte, oder stellt einen schwächer leuchtenden Theil ein. *(L'Inst., XXXVII. 198.)*

Ueber Glykoside,

von

H. Schiff.

Nach Pirci's Untersuchungen muss das Populin als Benzoylsalicin betrachtet werden. Die Formel des Salicins

$$C_6H_7\left\{\begin{array}{l}O\\(OH)_4\end{array}\right.$$
$$C_6H_5\left\{\begin{array}{l}O\\CH_2.OH\end{array}\right.$$

welche Verf. vorgeschlagen hat, liesse vermuthen, dass das Benzoyl im Populin den alkoholischen Wasserstoff der Gruppe $CH_2.OH$ des Salicylantheils ersetzte. Da nun aber bei der Bildung des Benzoylsalicins diese Gruppe in CHO verwandelt wird, was die eben gemachte Annahme nicht zuliesse, so muss das *Populin* die Formel

$$C_6H_7\left\{\begin{array}{l}O\\(OH)_3\\O.C_7H_5O\end{array}\right.$$
$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}O\\CH_2.OH\end{array}\right.$$

besitzen, und es muss sich dann auch der Wasserstoff der übrigen drei Hydroxyle des Glykoseantheils ersetzen lassen.

Versuche, das Salicin in Populin umzuwandeln, sind wie Piria u. A. auch Schiff nicht gelungen. Das Salicin wird entweder völlig zersetzt, oder man erhält harzige Producte, welche der Formel des Salicins minus Wasser entsprechen. Dagegen gelang die Synthese mittels des Helicins, das beim Erwärmen mit Säurechlorüren secundäre Zersetzungsproducte nicht in grösserer Menge liefert. Erwärmt man es mit Benzoylchlorür auf 60°, so entsteht *Benzoylhelicin*

$$C_6H_7\left\{\begin{array}{l}O\\(OH)_3\\O.C_7H_5O\end{array}\right.$$
$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}O\\CHO\end{array}\right.$$

ein weisses, in Aether unlösliches, in Wasser und Alkohol wenig lösliches Krystallmehl. Durch natriumarmes Natriumamalgam wird es in *Populin* übergeführt. Das Product liefert bei seiner Zersetzung Saligenin, welches in Saliretin übergeht, während das Benzoylsalicin keine Spur dieser Körper entstehen lässt.

Beim Erhitzen mit Benzoylchlorür auf 150—170⁰ liefert das Helicin *Tetrabenzoyehelicin*

$$\begin{matrix} C_6H_7 \\ C_6H_4 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} O \\ (O.C_7H_5O)_4 \\ O \\ CHO \end{matrix}\right.$$

Es ist durch secundäre Producte gebräunt und lässt sich schwer reinigen. In Weingeist und in Aether löst es sich leicht, dagegen kaum in Watser. Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre verwandelt es sich in Benzoësäure.

Chloracetyl zersetzt das Helicin schon bei gewöhnlicher Temperatur. Erwärmt man nach 24stündiger Einwirkung kurze Zeit auf 60⁰ und zieht das Product mit Aether aus, so erhält man *Tetracetylhelicin*, das aus Weingeist in glänzenden Prismen krystallisirt.

Ein kleiner Theil des Helicins bleibt, als in Aether unlöslich, zurück. Secundäre Producte treten nicht auf. — Beim Kochen mit absolutem Alkohol bildet das Tetracetylhelicin Essigäther beim Kochen mit Wasser und Magnesia wird alles Acetyl als Magnesiumacetat erhalten.

Das Helicin verbindet sich auch direct mit Essigsäureanhydrid. Beim Sieden mit Bittermandelöl entsteht gleichfalls eine krystallinische Verbindung.

Die Ueberführung des Helicins in Salicin, welche LISENKO mit Natriumamalgam bewerkstelligt hat, ist Verf. auch mit Zink und Schwefelsäure gelungen. (*Zeitschr. f. Ch., V. 1.*)

Tetracetylhelicin giebt *mit Anilin* in gelinder Wärme eine gleichförmige bräunliche Masse, *Tetracetylhelicinanilid*

$$\begin{matrix} C_6H_7 \\ C_6H_4 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} O \\ (O.C_2H_3O)_4 \\ O \\ CH.N.C_6H_5 \end{matrix}\right.$$

Das überschüssige Anilin kann durch verdünnte Salzsäure entzogen werden. Der feste Rückstand fällt aus der Lösung in wenig heissem Alkohol als weisses Krystallpulver.

Toluidin giebt ein ähnliches Derivat. Beim Behandeln des Anilids mit Anilin oder Toluidin bei 160⁰ wird auch der aldehydische Sauerstoff der Glykose eliminirt, und es entsteht *Tetracetosilicinanilotoluid*:

$$\begin{matrix} C_6H_7 \\ C_6H_4 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} N.C_7H_7 \\ (O.C_2H_3O) \\ O \\ CH.N.C_6H_5 \end{matrix}\right.$$

oder die entsprechenee Anilinverbindung. Die Producte sind nicht mehr krystallinisch. Beim Kochen mit Wasser und Magnesia geben sie genau zwei Acetyle als Magnesiumaetat, die beiden anderen als Acetanilid ab. — Benzoylhelicin und Tetrabenzoylhilicin bilden mit Anilin und mit Toluidin analoge Verbindungen; sie sind amorph und zerlegen sich beim Kochen mit Magnesia schwieriger; als die Acetylabkömmlinge, geben aber bei der Analyse gut mit den Formeln stimmende Zahlen. — Essigsäureanhydrid bildet mit den Benzoyl- und Acetylabkömmlingen gut charakterisirte Verbindungen, welche Additionsproducte zu sein scheinen.

Bei der Einwirkng von Natriumamalgam auf die oben erwähnten Säure-

abkömmlinge des Helicins entstehen viel secundäre Producte, so dass sich die Säureabkömmlinge nur schwer in grösseren Mengen erhalten lassen.

Das Salicin verbindet sich auch direct mit Acetyl und Benzoyl, wenn man die Säurechlorüre in grösserem Ueberschusse bei niederer Temperatur und in offenen Gefässen auf das Salicin einwirken lässt und die gebildete Salzsäure fortwährend entfernt. Chlorbenzoyl giebt so *Populin*. Chloracetyl führt bereits bei mittlerer Temperatur zur Bildung von *Tetracetylsalicin*, das aus Alkohol in langen seidenglänzenden Nadeln krystallisirt und sich mit Magnesia leicht zersetzt. Auch *Di-* und *Tetrabenzoylsalicin* hat Verf. erhalten.

Diese lösen sich nicht in heissem Wasser, das Tetrabenzoylsalicin löst sich leicht in Aether, das Dibenzoylsalicin dagegen kaum. Tetrabenzoylsalicin bildet ein farbloses Harz und hat also den Charakter der höher benzoylirten Zuckerarten. Beim Kochen desselben mit Salzsäure entsteht viel Benzoësäure neben Saliretin und huminartigen Zersetzungsproducten der Glykose.

Salicin löst sich leicht in heissem Anilin und krystallisirt daraus in grossen Krystallen. Bei längerem Sieden wird der aldehydische Sauerstoff im Glykosenantheile des Salicins eliminirt und es bildet sich *Salincinoanilid*, das keine basischen Eigenschaften besitzt. (*Ztschr. 51.*)

Wie das Salicin in Glykose und Saligenin, so spaltet sich das *Arbutin* nach Strecker in Glykose und Hydrochinon. Das Arbutin erscheint daher als Glykohydrochinon, wenn man das Salicin als Glykosalicylalkohol betrachtet

$$\begin{matrix}\mathrm{C_6H_7}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{(OH)_4}\end{matrix}\right. \\ \mathrm{C_6H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{CH_2.OH}\end{matrix}\right.\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\mathrm{C_6H_7}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{(OH)_4}\end{matrix}\right. \\ \mathrm{C_6H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Salicin — Arbutin.

In der That lässt sich im Arbutin der Wasserstoff in den Oxhydrylen des Glykoseantheils ersetzen, wie im Salicin, ausserdem aber auch leicht der Wasserstoff im Hydrochinonantheile. Die *Benzoylarbutine* erhält man mittels Benzoylchlorid, die Acetylarbutine mittels Acetylchlorid oder Acetanhydrid, welche bereits bei 60—80^0 einwirken. Aus den Lösungen scheidet Aether *Pentacetylarbutin* und *Pentabenzoylarbutin* ab.

Sie sind farblos, lösen sich nicht in Wasser, wenig in Aether, mehr in heissem Alkohol und setzen sich aus diesem beim Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln ab. Beim Kochen mit schwachen Basen geben sie die Säureradicale leicht wieder ab.

Daneben wurde noch ein Product von der Zusammensetzung des *Dibenzoylarbutins* erhalten, in welchem sich noch ein weiterer Wasserstoff durch Acetyl ersetzen liess. Dinitroarbutin löst sich leicht in Acetanhydrid und verwandelt sich in Pentacetyldinitroarbutin, in welchem zwei Wasserstoffe des Hydrochinonantheils durch NO ersetzt sind.

Es scheidet sich auf Zusatz von Wasser aus der Essigsäurelösung ab und krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen Nadeln; löst sich nicht in Wasser und nur wenig in Aether. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure bildet sich Glykose, Essigäther und Dinitrohydrochinon, wie sich an der prachtvoll violetten Färbung mit Alkalihydraten leicht erkennen lässt. Dinitroarbutin giebt mit Bleisalz eine krystallinische orangefarbene Bleiverbindung, in welcher der Oxyhydrylwasserstoff durch Blei ersestzt ist; Arbutin giebt selbst mit ammoniakalischem Bleiacetat keinen Niederschlag.

Frisch gefälltes Silberoxyd wird durch wässrige Arbutinlösung schon in der Kälte reducirt. Bei der Behandlung von Arbutin mit kohlensaurem Silber bildet sich Diarbutin (Glykochinhydron)

$$\begin{array}{l} C_6H_7O\left\{\begin{array}{l}(OH)_4\\ O\end{array}\right. \\ C_6H_4\left\{\begin{array}{l} \\ O\end{array}\right. \\ C_6H_4\left\{\begin{array}{l} O \\ \end{array}\right. \\ C_6H_7O\left\{\begin{array}{l} O \\ (OH)_4\end{array}\right. \end{array}$$

das sich als Glykosid des Chinhydrons (des grünen Hydrochinons) betrachten lässt und sich zum Arbutin verhält, wie das Helicoidin zum Salicin.

Man trägt so lange frisch gefälltes kohlensaures Silber in die auf 50—60° erwärmte Arbutinlösung, als sich noch Kohlensäure entwickelt, und erwärmt dann noch kurze Zeit mit einem kleinen Ueberschusse von Carbonat. Die gelbe Lösung enthält dann kein Arbutin mehr. Nach Entfernung von etwas gelöstem Silber mit wenig Salzsäure fällt Alkohol krystallinische, in Wasser leicht lösliche und nur schwierig und allmälig krystallirende Flocken, die nicht mehr bitter schmecken, mit Acetanhydrid Acetylderivate und mit Salpetersäure ein orangefarbenes Nitroproduct liefern. Beim Zersetzen des Nitroproducts in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure entsteht eine sich mit Kali violet färbende Substanz. Durch Zink und Schwefelsäure kann wieder Wasserstoffaddition bewirkt werden, wie sich an der Bildung von Dinitrohydrochinon erkennen lässt. — Arbutinlösung giebt mit verdünntem Eisenchlorid eine intensiv blaue, allmälig verschwindende Lösung, die von allen beschriebenen Derivaten nicht mehr erhalten wird.

Verf. hat seine Untersuchungen auch auf das *Amygdalin*, *Phloridzin* und *Aesculin* ausgedehnt. Wie viel Säureradicale sich in das Aesculin einführen lassen, hat sich noch nicht entschieden, aber im Amygdalin sind sieben, im Phloridzin mindestens fünf solche vertretbare Hydroxylwasserstoffe enthalten. Verf. stellt daher folgende Constitutionsformeln auf:

$$\begin{array}{l} C_6H_7\left\{\begin{array}{l} O \\ (OH)_4 \\ O \end{array}\right. \\ C_6H_7\left\{\begin{array}{l} (OH)_3 \\ O \\ O \end{array}\right. \\ C_7H_6\{CN \end{array}$$

Amygdalin

$$\begin{array}{l} C_6H_7\left\{\begin{array}{l} O \\ (OH)_4 \end{array}\right. \\ C_6H_7\left\{\begin{array}{l} O \\ OH \end{array}\right. \\ C_8H_8\left\{\begin{array}{l} O \\ CO.OH \end{array}\right. \end{array}$$

Phloridzin.

(*Zeitschr. 519.*)

Heptacetylamygdalin bildet sich beim Erhitzen von Amygdalin mit überschüssigem Acetanhydrid bis zum Siedepunkte dieses. Es bildet in Alkohol lösliche, farblose, seidenglänzende Nadeln; bei niederer Temperatur entstehen acetylärmere Verbindungen. — In dem Amygdalin kann kein Benzoyl, C_7H_5O, angenommen werden, aber mit Chlorphosphor bildet das Amygdalin nur Chlorcyan, Chlorobenzol und gechlorte Derivate dieser, aber kein Benzoylchlorid, welches man jedoch bei der Behandlung von benzoylirtem Amygdalin mit Chlorphosphor wieder erhält. Aehnliche Resultate ergaben sich bei der Einwirkung von Brom auf Amygdalin und Benzoylamygdalin. — Das Amygdalin enthält auch kein Bittermandelöl, denn es würde dann ein Anilinderivat liefern, in welchem der Anilinrest ziemlich fest gebunden sein müsste. Das Amygdalinanilid, welches statt des obersten O in der obigen Formel $N.C_6H_5$ enthält, ein nicht krystallisirbarer Körper, der erst beim Erhitzen von Amygdalin mit Anilin auf 160—180° entsteht, verhält sich ähnlich wie das Glykosenanilid, und zerfällt beim Auflösen in kochendem Wasser in Anilin und Amygdalin. Auch die Acetylamygdaline bilden Anilide. — Das Amygdalin ist nicht das Amid der Amygdalinsäure, sondern beide verhalten sich zu einander, wie etwa Cyanmethyl und Essigsäure. Von der Amygdalinsäure, $C_{12}H_{14}O_4\left\{\begin{array}{l}(OH)_7\\ C_7H_6.CO.OH\end{array}\right.$, hat Verf. eine Tetracet- und eine Heptacet-Amygdalinsäure erhalten, die sich nicht

mehr in Wasser lösen, nicht mehr krystallisiren und schon durch schwache Basen zersetzt werden. Die Formeln des Amygdalins und der Amygdalinsäure erklären leicht die Bildung der Mandelsäure (Formobenzoylsäure), $C_7H_6\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$.

Vom *Phloridzin* gewann Verf. ein Monoacetyl-, ein Triacetyl- und ein Pentacetylderivat.

Das erste entsteht bei gewöhnlicher Temperatur und ist krystallisirbar, die beiden anderen bilden sich in höherer Temperatur und sind glasartig. Tribenzoylphloridzin, bei 80° entstanden, ist ein weisses, stärkmehlartiges Pulver.

Bei etwa 200° schmelzen das Tri- und das Pentacetylphloridzin und verwandeln sich unter Verlust von Essigsäureanhydrid in *Acetylrufin*, $\begin{matrix}C_6H_7O\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.\\C_6H_3\left\{\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.C_9H_9O_2\end{matrix}\right.\end{matrix}$, welches auch direct aus Essigsäureanhydrid und Rufin (Caramel des Phloridzins) entsteht. Aus der Formel des *Diacetylphloretins*, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(O.C_2H_3O)_2\\O.C_9H_9O_2\end{matrix}\right.$, und der des Phloridzins lässt sich die Formel des Phloretins leicht ableiten.

Die erwähnten Acetylabkömmlinge können auch mit Chloracetyl, aber nicht so gut, erhalten werden. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung geben sie das Acetyl als Essigsäure ganz oder theilweise wieder ab. *(Ztschr. 708.)*

Ueber die Bildung von Nitrosokörpern,

von

A. Baeyer.

Die Bildung von Nitrosokörpern bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf stickstoffhaltige Verbindungen scheint wesentlich von der Gegenwart der Imidogruppe NH abzuhängen. Bei der Bildung der Diazokörper aus Amidosubstanzen verbindet sich nach Kekulé's Erklärung der Sauerstoff des NO mit dem H_2 des NH_2 zu Wasser:

$$RNH_2 + NO.OH = RN.N.OH + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Imidokörper scheint die ursprüngliche Reaction immer darin zu bestehen, dass das OH der salpetrigen Säure mit dem H des NH Wasser bildet:

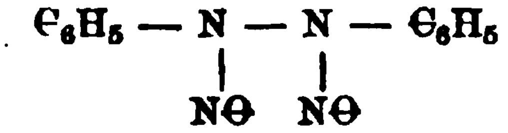
$$RNH + NO.OH = RN.NO + H_2O.$$

Die vorhandenen Thatsachen lassen sich hieraus leicht erklären und ergeben folgende Regeln: 1) nur die Imidosubstanzen mit basischem Charakter liefern Nitrosoabkömmlinge, so Diäthylamin, Diglykolamidsäure, Coniin, Molonylharnstoff, Oxindol; dagegen nicht Succinimmid, Isatin. — 2) Dabei kann nun die Nitrosogruppe entweder an der Stelle bleiben, wo sie eingetreten ist (in Verbindung mit dem Stickstoffe der Imidogruppe), wie im Nitrosodiäthylamin. Es sind dies offenbar Substanzen, wie das gechlorte Aethylamin, da beide die Muttersubstanz sehr leicht regeneriren:

$$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. \qquad N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\NO\end{matrix}\right.$$

Hierher gehört wahrscheinlich auch ein Derivat des Azobenzols, das man durch Behandeln von Hydrazobenzol mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung erhält.

Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht nur Azobenzol. Arbeitet man dagegen in der Kälte und verdünnt die Lösung durch Eintragen von Eisstücken, so scheiden sich schöne gelbe Nadeln ab, die beim Erwärmen unter leichter Verpuffung in Stickoxyd und reines Azobenzol zerfallen. Man kann die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufbewahren oder sie trocknen, ohne dass ein Theil davon in der angegebenen Weise zerfällt; bei — 10° lässt sich aber ganz gut mit ihr arbeiten. Nach der Art seiner Zersetzung ist sie ohne Zweifel

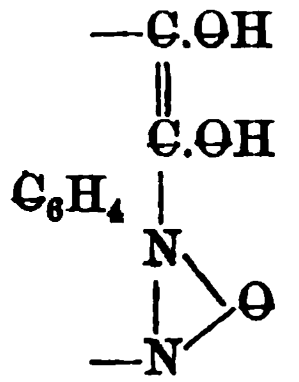


3) Oder die Nitrosogruppe verlässt den Stickstoff und wandert an eine andere Stelle. Anders ist die Bildung des Molonylharnstoffs und namentlich die der Nitrosomalonsäure kaum zu erklären:

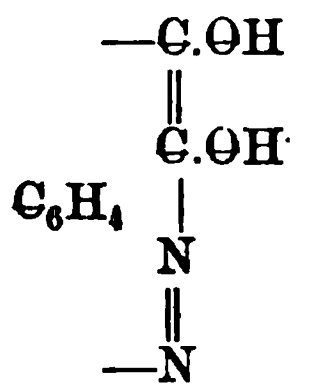
Molonylharnstoff	erste Phase	zweite Phase.
$\left.\begin{matrix} CO \\ C_3O_2H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} CO \\ C_3O_2H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N.NO \\ NH \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} CO \\ C_3H_2H(NO) \end{matrix}\right\} \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}$

Wahrscheinlich gehört in diese Classe auch das Nitrosooxindol, das sich gegen Reductionsmittel ganz wie Nitrosomolonylharnstoff verhält.

4) Die Nitrosogruppe bleibt an Ort und Stelle oder wandert, giebt aber Veranlassung zur Entstehung von anderen Verbindungen. Hierher scheint das Nitrosooxindol zu gehören, welches gar keine Aehnlichkeit mit den anderen Nitrosoverbindungen zeigt, und wahrscheinlich in die Gruppe des Azobenzols zu stellen ist. Vielleicht wird seine Constitution ausgedrückt durch



so dass sich NO zwischen N und C schöbe, und eine Art von Azoxybenzol entstände. Dafür spricht, dass sich dieser Körper unter gleichzeitiger Einwirkung von salpetriger Säure und kohlensaurem Kali, also in alkalischer Atmosphäre bildet, welche bekanntlich aus den Nitrokörpern Azosubstanzen entstehen lässt. Das Azodioxindol wäre demnach



isomer mit dem Griess'schen Körper. Diese Formel erklärt das Verhalten dieses Körpers ebenfalls vollkommen befriedigend. Der Grund, weshalb aus Oxindol und Dioxindol bei der Einwirkung der salpetrigen Säure so verschiedenartige Producte entstehen, ligt darin, dass das NO bei dem Oxindol ein benachbartes CH in der Seitenkette findet, an welches es sein NO abgeben kann, während dies bei dem Dioxindol nicht möglich ist. (*Ber. ch. Ges. II. 682.*)

Synthese des Indols,

von

A. Baeyer und A. Emmerling.

Die einfachsten unter den zahlreichen Spaltungsproducten des Indigblaus, nämlich Anilin, Anthranilsäure und Bittermandelöl, lassen sich in zwei Classen theilen, von denen die eine das Anilin und das Bittermandelöl umfasst, die andere von der Anthranilsäure gebildet wird. Bei den Körpern der einen Gruppe sitzt entweder ein Stickstoffatom oder ein Kohlenstoffatom im Benzol, die Anthranilsäure dagegen enthält ein Stickstoffatom und ein Kohlenstoffatom zugleich im Benzol. Aus diesen Thatsachen leiteten Baeyer und Knop für das Indol, die Muttersubstanz des Indigs, folgende Formel ab:

$$C_6H_4\begin{array}{l} -CH_2 \\ \quad\; | \\ \quad CH \\ \quad\; \| \\ -N \end{array}$$

Diese Formel erklärt die Bildung der Spaltungsproducte auf das Einfachste. In allen Fällen wird das mittlere Kohlenstoffatom der Seitenkette weggenommen; bei der Bildung des Anilins auch das zweite, bei der Entstehung des Bittermandelöls dagegen der Stickstoff. Dagegen war man über die Vertheilung der Wasserstoffatome und die Art der Bindung in der Seitenkette noch in Zweifel geblieben.

Will man das Indol synthetisch darstellen, so muss man in das Benzol eine zweigliedrige Kohlenstoffkette und ein Stickstoffatom einführen und dann beide mit einander verbinden. Die hierzu nöthigen Bedingungen sind in der Nitrozimmtsäure verwirklicht, wenn man sich die Kohlensäure und den Sauerstoff der Nitrogruppe wegdenkt. In der That lieferte Nitrozimmtsäure beim Schmelzen mit überschüssigem Kali Indol.

Man erhitzt ein Gemisch der Säure mit etwa 10 Th. Kalihydrat und noch etwas Eisenfeile (zur Wegnahme des Sauerstoffs der Nitrogruppe) bis zum Schmelzen, löst in Wasser und behandelt mit Aether, in welchem sich Indol und etwas Anilin lösen. Das Anilin nimmt man mit etwas Salzsäure weg und erhält dann das Indol mit allen charakteristischen Eigenschaften. Es löst sich in kochendem Wasser, die Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet benzoësäureähnliche Blättchen ab; mit einer verdünnten wässrigen Lösung von salpetriger Säure giebt die wässrige Indollösung einen voluminösen rothen Niederschlag. Die Substanz riecht halb nach Naphtylamin, halb nach Indigo; ihre Dämpfe färben einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspan kirschroth.

Die Reaction erfolgt offenbar nach

$$C_6H_4<\begin{array}{l}CH = CH - COOH \\ NO_2\end{array} \quad - CO_2 - O = C_6H_4 \begin{array}{l} \quad CCH \\ \quad\;\; \| \\ \quad CH \\ \quad\;\; | \\ -NH \end{array}$$

Azozimmtsäure, durch Behandeln von Nitrozimmtsäure mit Natriumamalgam erhalten, liefert ebenfalls Indol, besonders bei Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. Bleisuperoxyd.

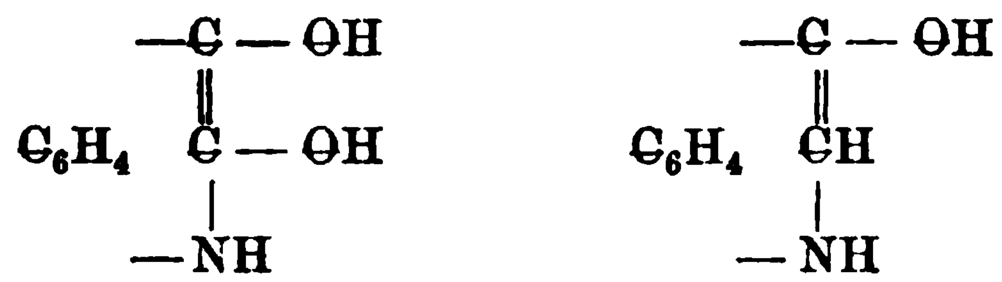
Die Ausbeute an Indol ist keine beträchtliche, wie sich daraus erklärt, dass, nach der Bildung der Anthranilsäure und Nitrosalicylsäure aus Indigo zu urtheilen, die relative Stellung des Kohlenstoffs und Stickstoffs der Seitenkette im Benzol der Salicyl- oder Metareihe entspricht, während die Nitrozimmtsäure, wenigstens zum grössten Theile, der Parareihe angehört. Nitrozimmtsäure lieferte nämlich bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine Paranitrobenzoësäure vom

Schmelzpunkte 234°, während die reine Säure bei 240° schmilzt. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure gab diese eine Paramidobenzoësäure vom Schmelzpunkte 180° (statt 186°). Ob die Paranitrozimmtsäure ein wenig Metasäure beigemengt enthielt, oder ob der Stickstoff beim Schmelzen mit Kali seine Stellung verändert, lassen Verff. dahingestellt; sie sind aber überzeugt, dass die Metanitrozimmtsäure beim Schmelzen mit Kali in glatter Weise Indol liefern würde.

Aus der beschriebenen Bildung des Indols ergiebt sich, dass der Stickstoff mit einem Wasserstoffatome verbunden ist, da sich kaum annehmen lässt, dass die Seitenkette CH = CH bei der für die Bildung des Indols erforderlichen niederen Temperatur verändert wird. Diese Auffassung findet ihre Bestätigung in der Leichtigkeit, mit der sich von ihr aus das Isatin und seine Derivate formuliren lassen:



Isatin — Isatinsäure

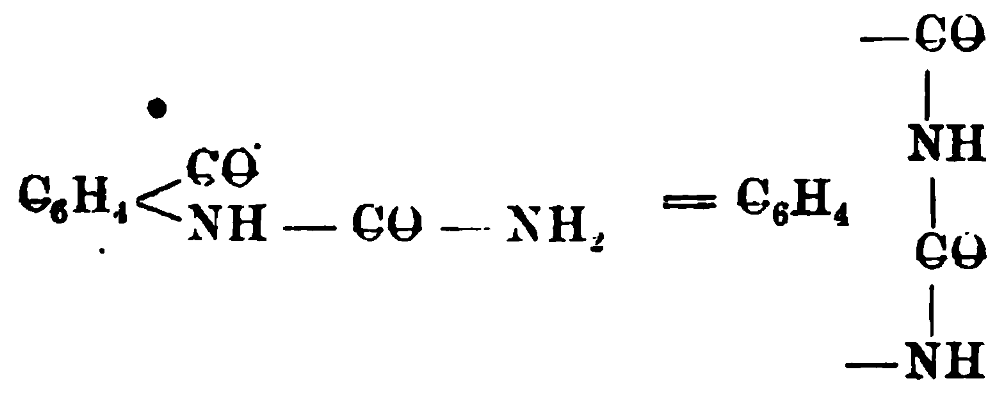


Dioxindol — Oxindol.

Das Isatin ist demnach ein Chinon, das Isatinkalium enthält das Metall mit dem Stickstoffe verbunden, wie in den Salzen des Malonylharnstoffs und anderer Harnsäurederivate. Die Bildung der Isatinsäure geschieht durch Reduction der Chinongruppe unter gleichzeitiger Oxydation des NH; das Dioxindol ist ein Hydrochinon und das Oxindol eine Art Phenylsäure, weil die Kohlenstoffseitenkette das Stück einer Benzolkette ist.

Die von Griess (*C.-Bl. 1869. 872*) durch Einwirkung von Cyan und von schmelzendem Harnstoff auf Anthranilsäure erhaltene Verbindung $C_8H_6N_2O_2$ halten Verff. nicht für einen Abkömmling des Indols, wenn nicht weitere Beweise beigebracht werden. Die Bildung dieser Substanz aus Harnstoff und Anthranilsäure erklärt sich am einfachsten unter der Annahme, dass aus der Amidogruppe durch Addition von Cyansäure ein substituirter Harnstoff wird, und dass sich in einer zweiten Phase der Reaction das CO des Carboxyls mit dem Harnstoffe unter Abscheidung von Wasser verbindet:

$$C_6H_4 < {CO.OH \atop NH_2} + CNOH = C_6H_4 < {CO.OH \atop NH - CO - NH_2}$$



Ein anderer Beweis für das Vorkommen der NH-Gruppe im Indol scheint sich aus dem Verhalten der salpetrigen Säure gegen die Isatinabkömmlinge zu ergeben.

(*Ber. ch. Ges. II. 679.*)

Phenoläther und deren Abkömmlinge,

von

Opl und E. Lippmann; E. Lippmann; E. C. Burr.

Opl und Lippmann haben Phenetol (Phenol-Aethyläther) $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ nach der Methode von Cahours, und aus diesem *Phenetolschwefelsäure* dargestellt.

Phenolkalium wurde mit Jodäthyl und Kalihydrat im geschlossenen Rohr auf 110° erhitzt, und das Product wiederholt mit concentrirter Kalilauge gewaschen. Nach dem Trocknen siedete es bei 168—170°, etwas niedriger als das von Cahours, welches vielleicht noch etwas Phenol enthielt, das sich durch Destillation nicht entfernen lässt.

Setzt man nach und nach ein gleiches Gewicht Schwefelsäurehydrat zu dem Aether, so färbt sich die Masse roth; erwärmt man sie dann noch 1—1½ Stunde im Wasserbade, so verwandelt sie sich in Krystalle. Man löst in viel Wasser, fällt mit Barythydrat, behandelt mit Kohlensäure, wäscht die Niederschläge mit heissem Wasser aus und verdunstet. Man erhält so in schönen tafelförmigen oder lanzettförmigen Krystallen ein in kaltem Wasser fast unlösliches, in heissem Wasser wenig lösliches *Bariumsalz* $(C_6H_4.SO_3.C_2H_5O)_2Ba + 4H_2O$ (gef. 31,9 C, 3,1 H, 25,7 Ba, 12,34 H_2O; ber. 35,62 C, 3,03 H, 25,04 Ba, 11,78 H_2O). In der Mutterlauge findet sich ein Bariumsalz, dessen Säure mit der erwähnten isomer ist; dieses Salz ist leicht löslich in Wasser; alle Salze der *Phenetolparaschwefelsäure* sind amorph.

Phenetolschwefelsaures Blei erhält man durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Blei und Verdunsten der Lösung. Blumenkohlähnliche Massen; das phenetolparaschwefelsaure Salz bleibt in der Lösung. Nach dem Trocknen bei 130° besass das phenetolschwefelsaure Salz die Zusammensetzung $(C_6H_4.SO_3C_2H_5O)_2Pb$. (gef. 30,3 p. c. C, 3,07 H, 34,1 Pb; ber. 31,0 C, 2,9 H, 33,8 Pb. — Das *Kaliumsalz*, $\left.\begin{matrix}C_6H_4.SO_3K\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + H_2O$, durch Zersetzung des Bariumsalzes mit kohlensaurem Kalium und Verdunsten erhalten, bildet grosse seidenglänzende Nadeln, löst sich leicht in kaltem Wasser, wenig in siedenden absolutem Alkohol; durch Krystallisiren aus Alkohol befreit man es vom überschüssigen kohlensauren Kalium (gef. 37,1 p. c. C, 3,5 H, 15,69 K, 7,86 H_2O; ber. 37,1 C, 3,7 H, 15,11 K, 6,9 H_2O). — Das *Silbersalz* zersetzt sich vollständig beim Abdampfen unter Abscheidung von Silber. — Aus dem Kaliumsalze lässt sich durch Jodäthyl der *Aether* der Säuren nicht darstellen. (*C. r. LXVIII. 1332. Bull. Soc. ch., 2. sér. XII. 219.*)

Lippmann hat das *Aethylendiphenol* und aus diesem eine Sulphosäure und ein Tetrabromür dargestellt. Das Aethylendiphenol wurde in folgender Weise erhalten:

Es wurden 1 Mol. Aethylenbromür und 2 Mol. Phenolkalium in alkoholischer Lösung 1—2 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt, worauf sich beim Erkalten eine Krystallisation ausscheidet, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. — Da das Phenolkalium immer kleine Mengen Aetzkali enthält, bildet sich eine entsprechende Menge Bromäthylen, C_2H_3Br, das gasförmig entweicht.

Dat Aethylendiphenol, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O_2$, bildet kleine, nicht irisirende Blättchen, schmilzt bei 95°, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol und in kaltem Chloroform. Das Aethylendiphenol ist kein Abkömmling des Glykols, wie man denken könnte, sondern ein Aether des Phenols, wie aus seinem Verhalten gegen Schwefelsäure hervorgeht.

Setzt man concentrirte Schwefelsäure zu auf 120° erwärmtem (also flüssigem) Aethylendiphenol, so färbt sich die Flüssigkeit roth und enthält dann eine gepaarte Schwefelsäure. Um die Reaction vollständig zu machen, muss man einige Zeit auf 100° erwärmen. Man sättigt mit kohlensaurem Blei, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus und dampft ein.

Das Bleisalz der *Aethylendiphenolschwefelsäure* krystallisirt in Blättchen, die in heissem Wasser löslich, in kaltem aber unlöslich sind. Das bei 120° getrocknete Salz

entsprach in der Zusammensetzung, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4SO_3)_2Pb\\ C_2H_4\end{matrix}\right\}O_2$. Das Bariumsalz, das man beim Neutralisiren der rohen Säure mit kohlensaurem Barium erhält, bildet ein feines krystallinisches Pulver, das sich nur wenig in siedendem Wasser löst und sich beim Abdampfen der Lösung bald abscheidet.

Aethylendiphenoltetrabromür erhält man, wenn man zu einer Lösung des Aethylendiphenols in Chloroform Brom tröpfelt.

Erhitzt man noch einige Stunden auf 100°, so wird die Reaction vollständig. Um das in Chloroform schwer lösliche Bromür von nicht angegriffenem Aethylendiphenol zu trennen, krystallisirt man es aus heissem Chloroform um.

Es bildet kleine verworrene Nadeln und schmilzt oberhalb 100°. Durch Reduction könnte das Aethylendiphenol einen Kohlenwasserstoff, $C_6H_5 - C_2H_4 - C_6H_5$ geben, der dieselbe Zusammensetzung hätte, wie das Dibenzyl von Rossi und das Ditolyl von Fittig. Die Constitution des eigentlichen Aethylendiphenols ist $C_6H_5.CH_2 - C_6H_5.CH_2$, während die seines Isomeren durch $C_6H_5.CH_3 - C_6H_5.CH$, ausgedrückt wird. (*Bull. 119.*)

Aethylendiphenol hat auch Burr durch Erhitzen von 1 At. Aethylenbromid mit 2 At. fein gepulvertem Phenolkalium auf 140° dargestellt.

Das gebildete Oel wird durch Schütteln mit Wasser von den übrigen Producten getrennt und in Aether gelöst, aus welchem es sich beim Verdunsten krystallinisch ausscheidet. Man krystallisirt mehrmals aus heissem Aether um.

Es bildet schöne glänzende, aber unvollkommen ausgebildete Krytalle von der Formel $C_{14}H_{14}O_2$, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, schmilzt bei 98,5° C und erstarrt bei 92,5. Auf dem Platinbleche verbrennt es mit russender Flamme. Das Aethylendiphenol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5O\\ C_6H_5O\end{matrix}\right\}C_2H_4$, entspricht dem Aethylphenol. — Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure verwandelt es sich in eine stark gelbe, in Nadeln krystallisirende und in Aether lösliche Substanz von schwach sauern Eigenschaften. (*Ztschr. f. Ch. V. 165.*)

Ueber das Aethylphenol,

von

R. Fittig und J. Kiesow; F. Beilstein und A. Kuhlberg.

Bei der Destillation von phloretinsaurem Barium mit Kalk erhielt Hlasiwetz ein bei 220° siedendes und bei —18° noch nicht erstarrendes Phenol, $C_8H_{10}O$, das *Phlorol*, das von den beiden von Wurtz dargestellten Dimethylphenolen verschieden, nach Kekulé aber sehr wahrscheinlich Aethylphenol ist. Gegen diese Ansicht scheint der hohe Siedepunkt des Phlorols zu sprechen; denn alle bis jetzt bekannten Derivate des Aethylbenzols sieden bei niedrigerer Temperatur als die isomeren Abkömmlinge des Dimethylbenzols und die beiden Methylbenzole sieden bei 211,5 und 213,5°. Fittig und Kiesow haben nun das wirkliche Aethylbenzol nach der Methode von Kekulé, Wurtz und Dusart dargestellt.

Reines äthylbenzolsulphosaures Kalium wurde mit dem dreifachen Gewichte Kalihydrat einige Stunden auf 270—280° erhitzt, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Das Aethylbenzol, welches mit den ersten Wasserdämpfen als schwach gelbliches Oel überging, wurde vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium längere Zeit stehen gelassen, ohne dass es gelang, die Substanz völlig zu entwässern; bei der Destillation ging anfänglich noch eine erhebliche Menge Wasser über. Das rohe Product ging bei der ersten Destillation vollständig bei 200—211° über, durch Fractioniren wurde die grösste Menge zwischen 208 und 210° erhalten. Dieses Destillat erstarrte

beim Erkalten zu grossen farblosen und durchsichtigen, meist prismatischen Krystallen, allein nicht vollständig, und wurde von einer den Krystallen anhaftenden, etwas dicklichen, farblosen Flüssigkeit durch Fliesspapier im Exsiccator befreit. Die zwischen 200—208° aufgefangenen Destillate schieden beim Stehen keine oder nur wenig Krystalle ab.

Die krystallinische Verbindung hat genau die Zusammensetzung des Aethylphenols $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ OH\end{matrix}\right.$; sie schmilzt bei 47—48° und siedet constant bei 209—210°, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, sieht dem gewöhnlichen Phenol täuschend ähnlich und liefert ein aus Alkohol sehr schön krystallisirendes, in kohlensauren Alkalien lösliches Substitutionsproduct. Beim Zusammenbringen mit kaltem Wasser wird die krystallinische Verbindung augenblicklich flüssig, so dass das flüssige Aethylphenol wahrscheinlicher ein wasserhaltiges als ein isomeres Product ist. Das aus Aethylbenzol dargestellte Aethylphenol ist nach diesen Thatsachen sicher vom Phlorol verschieden; da aber vom Aethylphenol mehrere isomere Modificationen bestehen können, so ist immerhin möglich, wenn auch des hohen Siedepunkts wegen unwahrscheinlich, dass das Phlorol mit einer dieser Modificationen identisch ist. (*Ztschr. f. Ch. V. 333.*)

Beilstein und Kuhlberg haben das Aethylphenol gleichfalls aus Aethylbenzolschwefelsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt.

Die Ausbeute entspricht nicht entfernt der theoretischen Menge, und ist noch am reichlichsten, wenn man die wässerige Lösung von 1 Th. der Sulphosalzes und 1/2 Th. Kalihydrat in der Silberschale eindampft und die trockene Masse in einem Kolben, der höchstens zu 1/3 angefüllt sein darf, im Oelbade erhitzt. Bis 240° kann man die Hitze rasch steigern, dann aber langsam, so dass man 280°, höchstens 290° erst in 1/2 Stunde erreicht. Man unterhält diese Temperatur 1/2—1 Stunde, löst in Wasser, säuert mit Salzsäure an und destillirt das Aethylphenol mit den Wasserdämpfen ab. Man erhält so 1/4—1/2 der theoretischen Menge. Steigt die Temperatur bis über 300°, so ist die Ausbeute kaum nennenswerth, zuweilen gleich Null. Das Product wird entwässert und fractionirt.

Der bei 212—213° übergehende Antheil erstarrt theilweise. Die abgepressten Krystalle sind dann entweder haarfeine weisse Nadeln oder dicke fast zolllange Spiesse. Schmelzp. 46°, Siedep. 214—215°, das feste Aethylphenol löst sich leicht in kaltem Alkohol, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das von den Krystallen abgepresste und durch Destillation gereinigte *flüssige* Aethylphenol erstarrte selbst in einer Kältemischung nicht und siedete bei 212°. Die *Aethylpara-* (*Meta?*) *Oxybenzoësäure*, $C_9H_{10}O_3$ (nach Kolbe aus Aethylphenol, Kohlensäure und Natrium dargestellt) aus festem Aethylphenol schmolz bei 118—120° und wurde durch Eisenchlorid violett gefärbt, die Säure aus flüssigem Aethylphenol schmolz dagegen bei 115—117° und wurde durch Eisenchlorid gleichfalls violett. Beide Säuren lieferten ein leichtlösliches Bariumsalz, deren Säure übereinstimmend bei 115—117° schmolz. Während diese Versuche unentschieden lassen, ob das flüssige Aethylphenol nur unreines festes oder eine isomere Modification ist, scheint der Umstand gegen die Identität beider zu sprechen, dass reines festes Aethylphenol bei der Destillation mit Wasser ein flüssiges Destillat giebt, das aber selbst an freier Luft erstarrt, sobald der letzte Wassertropfen daraus abgedunstet ist, flüssiges Aethylphenol unter diesen Umständen dagegen nie zum Erstarren gebracht werden konnte. Doch versteht es sich von selbst, dass alles flüssige Aethylphenol noch festes gelöst enthalten wird.

Die Aethylparaoxybenzoësäure wird von höchst concentrirter Salpetersäure heftig angegriffen und durch Wasser wird aus der salpetersauren Lösung ein fester Körper gefällt, der nach dem Waschen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem er sich schwer löst, den *Dinitrophenoläther* von Cahours (*Ann. Ch. Pharm. LXXIV. 315.*) $C_6H_3(NO_2)_2O.C_2H_5$ in hellgelben, bei 86—87° schmelzenden Nadeln lieferte. Die Identität wurde noch durch weitere vergleichende Versuche

erwiesen. — Wurde *Aethylparaoxybenzoësäureäther* in höchst concentrirte Salpetersäure eingetragen und Wasser zu der Lösung gesetzt, so fiel ein Product, dessen Zusammensetzung eher einem Gemische von *Dinitro-* und *Trinitroäthyl-Paraoxybenzoësäureäther* entsprach, als dem Aether der Mononitrosäure. — In roher Salpetersäure löst sich die Aethylparaoxybenzoësäure erst nach längerem Erwärmen; das mit Wasser gefällte Product zeigte denselben Schmelzpunkt wie die angewandte Säure, so dass diese wohl unverändert geblieben ist. — In käuflicher rauchender Salpetersäure löst sich Aethylparaoxybenzoësäure leicht; von dem mit Wasser erhaltenen Niederschlage löst sich aber nur ein geringer Theil in Ammoniak und der unlösliche Theil schien Dinitrophenoläther zu sein. (*Ztschr. f. Ch. V. 461.*)

Reaction auf Hyposulphite,

von

Carey Lea.

Nach Verf. lassen sich die geringsten Spuren Rutheninm mit unterschwefligsaurem Natron nachweisen und umgekehrt Spuren Hyposulphit mit Ruthenium erkennen. Kocht man eine mit Ammoniak alkalisch gemachte Rutheniumlösung mit unterschwefligsaurem Natron, so nimmt sie allmälig eine rothe Färbung an, die in ein reiches Carmin übergeht; concentrirte Lösungen werden fast schwarz, verdünnte so prachtvoll roth, wie Anilin. Eine Lösung mit nur $^1/_{4000}$ Hyposulphit wird noch hell rosenroth und selbst $^1/_{25000}$ Hyposulphit giebt noch eine blassrothe Färbung.

Lösungen von Rutheniumsesquioxyd zersetzen sich leicht beim Verdünnen, und verdünnte Lösungen setzen das Ruthen allmälig als Oxyd ab. Selbst ehe sich das geringste Zeichen eines Niederschlags wahrnehmen lässt, unmittelbar nach der Verdünnung, beginnen die Lösungen ihre Reaction zu ändern. Es ist daher zweckmässig, die verdünnten Ruthenlösungen mit einigen Tropfen Salzsäure zu kochen, wennschon man sie unmittelbar hinterher mit Ammoniak alkalisch machen muss. So behandelte Lösungen geben mit Hyposulphit eine wenigstens dreimal so starke Färbung, als nicht mit Salzsäure gekochte. Die Gegenwart von Salmiak in der Lösung ist ohne Einfluss auf die Stärke der Reaction. Ammoniak verwandelt die Färbung der heissen Ruthenlösung in eine dunkel olivengrüne, die, je nach dem Grade der Verdünnung und dem auffallenden Lichte, eine röthliche oder hell grünliche Nuance besitzt; beim Stehen fällt das Ruthen als Oxyd aus. Da dieser Zustand die nöthige Vorbedingung für das Entstehen der rothen Färbung ist, so ist es auffällig, dass die Feinheit der Proben dadurch erhöht wird, dass man die Verbindung durch Kochen mit Säuren unmittelbar vorher, ehe man die Affinitäten durch Ammoniak löst, verstärken muss. — Kleine Mengen Hyposulphit lassen sich am besten nachweisen, wenn nur sehr wenig Ruthen gegenwärtig ist; die mit Ammoniak übersättigte Lösung darf nur eine schwach grüne Färbung besitzen oder soll fast farblos sein; im entgegengesetzten Falle wird die Farbe bei Gegenwart von nur Spuren Hyposulphit blassgelb. (*Sill. Jour., 2. ser. XLIV. 222.*)

Kleine Mittheilungen.

Verwendungen des löslichen Berliner Blau's, von Fr. Reindel. Der Verf. hat früher gezeigt, dass der Niederschlag, welcher durch gelbes Blutlaugensalz in Eisenoxydverbindungen entsteht, die Formel Fe_2KCfy besitzt und in folgender Weise entsteht:

$$K_4Cfy + Fe_2Cl_3 = \left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy + 3\,KCl$$

$\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy + 8\,HO$ ist das sogenannte lösliche Berliner Blau, welches nach E. Brücke (*Archiv f. mikrosk. Anat., II. 1866*) folgendermaassen dargestellt wird: Man giesst in eine mit dem doppelten Volumen gesättigter Glaubersalzlösung vermischte Lösung von einem Theile Eisenchlorid in zehn Theilen Wasser das gleiche Volumen einer Blutlaugensalzlösung, welche im Liter 2,17 Gr. Salz enthält und ebenfalls mit dem doppelten Volumen der Glaubersalzlösung versetzt ist. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, bis dieses eine blaue Farbe annimmt und dann getrocknet.

Nach dem Verf. ist der Zusatz von Glaubersalz nicht nothwendig und nur insofern nützlich, als dadurch die völlige Ausscheidung des löslichen Berliner Blau's befördert wird. Weingeist leistet dasselbe. Am einfachsten verfährt man wie folgt.

Man löst ein Gewichtstheil Eisendraht in soviel Königswasser, dass alles Metall in Eisenchlorid verwandelt ist und setzt dann eine beliebig starke wässrige Lösung von 7,5 Gewichtsth. Kaliumferrocyanür und etwas Weingeist zu. Der Niederschlag wird gewaschen und an der Luft getrocknet. Beim Erhitzen bis 100° verliert derselbe sein Krystallwasser und wird dadurch unlöslich. Zur Lösung ist destillirtes Wasser zu verwenden. *(Polyt. J. CXC. 396.)*

Versilberung von Glas, von J. v. Liebig. Die im Folgendem mitgetheilten Mischungsverhältnisse haben sich als die besten für die Darstellung von Silberspiegeln herausgestellt. Die Versilberungsflüssigkeit wird durch Mischen einer Silberlösung mit einer Reductionsflüssigkeit hergestellt. Die *Silberlösung* wird bereitet aus salpetersaurem Silber, einem Ammoniaksalz und Natronlauge. Von geschmolzenem salpetersauren Silber wird 1 Th. in 10 Th. Wasser gelöst. Die Ammoniaklösung stellt man dar, indem man chlorfreie Salpetersäure mit Ammoniak-Sesquicarbonat neutralisirt (auf 37 Th. Säure von 1,290 Dichte braucht man ungefähr 14 Th. Sesquicarbonat) und die Lösung bis auf die Dichte von 1,115 verdünnt; oder man löst 242 Grm. schwefelsaures Ammoniak in Wasser und verdünnt auf 1,200 C.-C. Die Natronlauge muss chlorfrei sein und eine Dichte von 1,050 besitzen. 100 Vol. Ammoniaklösung, 140 Vol. Silbernitratlösung und 750 Vol. Natronlauge geben die Silberlösung; wendet man schwefelsaures Ammoniak an, so muss man diese Lösung in die Silbernitratlösung giessen und dann erst Natronlauge in kleinen Portionen zusetzen; die Flüssigkeit ist trüb und bedarf etwa 3 Tage zur Klärung. — Zur *Reductionsflüssigkeit* braucht man eine Lösung von Invertzucker und von weinsaurem Kupferoxydnatron. Die Zuckerlösung erhält man, wenn man 50 Grm. weissen Kandiszucker in Wasser zu dünnem Syrup löst, dann 3,1 Grm. Weinsäure zusetzt, eine Stunde lang im Sieden erhält und bis auf 500 C.-C. verdünnt. Die Kupferlösung wird dargestellt, indem man zu 2,857 Grm. trockenem weinsauren Kupferoxyd, das mit Wasser übergossen ist, solange Natronlauge tröpfelt, bis sich das blaue Pulver gelöst hat; die Lösung wird auf 500 C.-C. verdünnt. Je 1 Volumen Zucker- und Kupferlösung geben die Reductionsmischung. Die *Versilberungsflüssigkeit* erhält man nun durch Mischen von 50 Vol. Silberlösung, 10 Vol. Reductionsmischung und 250—300 Vol. Wasser. Die Silberlösung wird mit dem Wasser verdünnt, darauf die Reductionsmischung zugesetzt und dann erst in den Kasten gefüllt; im Winter nimmt man warmes Wasser, so dass die Mischung die Temperatur von 20—28° erreicht.

Von den Plangläsern werden je zwei aufeinander gelegt und die Paare reihenweise vertikal in die Kasten gestellt. Gläser mit gekrümmten Flächen (zu optischen Zwecken) dürfen nur die Oberfläche der Flüssigkeit berühren. Die Silberfläche muss mit blauer Farbe durchsichtig und glänzend sein, und so fest halten, dass sie beim Poliren nicht abgerieben wird. Die Kosten übersteigen nicht die der Herstellung der gemeinsten Spiegelsorten (Nürnberger Judenmaass-Spiegel); die Silbermenge für einen Quadratmeter beträgt nicht mehr als 3—3,5 Grm.

Ohne Kupferzusatz lässt sich eine gute Versilberung nicht herstellen. Mit einer sehr verdünnten kupferfreien Silberlösung erhält man einen weiss gefleckten und löcherigen Beleg; ist eine Spur Kupfer dabei, so ist der Absatz spiegelglänzend und fehlerfrei; bei mehr Kupfer setzt sich gar kein Spiegel ab. — Mit dieser Methode hat eine Fabrik bei Niemburg ein Jahr lang gearbeitet und sehr schöne Spiegel geliefert, sie fanden jedoch keinen Absatz. Es ist aber zu erwarten, dass mit der Zeit die Vorurtheile gegen die Silberspiegel schwinden werden *(Ann Ch. Pharm., Suppl. V. 257.)*.

Berichtigungen.

S. 17 Z. 23 v. u. statt sich, lies ihn.
„ Z. 20 „ „ $N(\mathrm{C}_4H_5)_4\mathrm{O}H$, lies $N(\mathrm{C}_2H_5)_4\mathrm{O}H$.
„ Z. 13 „ „ einwerthig, lies vierwerthig.
S. 18 Z. 3 v. o. statt Nitrosooxindel, lies Nitrosooxindol.
„ Z. 11 „ „ Chlo oformyl, lies Chlorformyl.
„ Z. 20 v. u. „ welches, lies welcher.
S. 19 Z. 8 v. o. hinter (Alkohol schalte ein: und andere Producte).
„ Z. 9 „ statt 1 Mol. Metall, lies auf 1 At. Na fast 3, und auf 1 At. K.
S. 20 Z. 15 „ „ $(\mathrm{C}_5H_5)_2Hg$, lies $(\mathrm{C}_6H_5)_2Hg$.
S. 21 Z. 13 v. u. statt Chlormetall, lies Metall.
„ Z. 3 „ „ Diplatosmin, lies Diplatosamin.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

No. 4. **Chemisches Central-Blatt.** 26. Januar 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

C. MARIGNAC hat untersucht, ob man bei Untersuchungen über die Wärmeerscheinungen, welche die doppelten Zersetzungen begleiten, den Einfluss der Verdünnung vernachlässigen darf. Zusatz von (dem gleichen Vol.) Wasser zu einer Lösung, die nur einen Körper (Salz oder Säure) enthält, bewirkt eine Wärmeabsorption oder Wärmeentwickelung, die meist 0,2° nicht überschreitet bei Lösungen von 1 Grm. in 10 C.-C., nur $^1/_4$ beträgt bei Lösungen von 1:20, nur $^1/_{16}$ bei Lösungen von 1:40. Bei der Schwefelsäure dagegen nimmt der Wärmeeffect mit der Verdünnung zu; es wurden gefunden auf das Aequivalent (49) Säure 92, 135, 185, 255 Wärmeeinheiten bei Lösungen von 1:10, 1:20, 1:40, 1:80. Werden Lösungen von Salzen gemischt, die sich nicht zersetzen, so ist der Wärmeeffect nicht geringer, als bei blosser Verdünnung des einen Salzes allein; üben die Salze keinen Einfluss auf einander aus (Salze derselben Basis), so findet am häufigsten Wärmeentwickelung statt, Wärmeabsorption dagegen, wenn die Salze ein Doppelsalz bilden können. Manchmal ist die Wirkung dabei aber viel beträchtlicher, z. B. beim Mischen der Alkalisulphate mit Schwefelsäure, wobei Wärme verschwindet. Die Verdünnung der Lösung von zwei sich gegenseitig nicht zersetzenden Salzen mit dem gleichen Vol. Wasser hat einen sehr geringen Effect und ist nahezu gleich der Summe der Effecte der Verdünnung der beiden Salzlösungen für sich; die Wärmewirkungen nehmen mit der Verdünnung der Lösung schnell ab. Dagegen findet das Umgekehrte statt bei Verdünnung der doppeltschwefelsauren Alkalien; der Effect steigt von + 58 Wärmeeinheiten bei 1:10, auf + 525 bei 1:80. Das Mischen der Lösungen von 2 Salzen (Salz oder Säure), die sich gegenseitig zersetzen ohne einen Niederschlag zu geben, hat einen mehr oder minder beträchtlichen Effect; die hierauf bezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen; der Wärmeeffect ist hier mit der Verdünnung verschieden, woraus sich schliessen lässt, dass die chemische Wirkung unter denselben Verhältnissen verschieden ist. Schwefelsäure und salpetersaures Natron (gleiche Aeq.) geben + 218 Wärmeeinheiten bei 1:10, + 539 bei 1:80; Salpetersäure und schwefelsaures Natron geben — 1965 Einheiten bei 1:10, — 1255 bei 1:80. Die Annahme, dass sich die chemische Zusammensetzung bei der Verdünnung der Lösung zweier Salze ändert, findet sich bestätigt in den Wärmeerscheinungen bei der Verdünnung. Bringt man das Vol. einer Lösung gleicher Aeq. Schwefelsäure und salpetersauren Natrons auf 2, 4, 8, 16, so findet man — 90, + 45, + 169, + 338 Wärmeeinheiten. Aehnliches beobachtet man an äquivalenten Mischungen neutraler Salze; so wächst bei einem Gemische von schwefelsaurer Thonerde und essigsaurem Natron beim Verdünnen von 1 auf 16 von — 2454 der Effect auf — 3047. Auch scheint es nicht gleich zu sein, ob man zwei concentrirte Salzlösungen erst mischt und dann verdünnt, oder erst verdünnt und dann mischt; die Verdünnung nach dem Mischen scheint nicht so vollständig oder nicht so schnell den Gleichgewichtszustand herbeizuführen. *(Arch. sc. ph. nat., 2. sér., XXXVI. 319; C. r. LXIX. 1180.)*

* Grosshans, J. A., Studien und Betrachtungen über die Natur der Elemente. *(Zeitschr. f. Ch., VI. 62.)*

* Durch Erhitzen von flüssigem Phosgen mit Anthracen auf 180 und 200° erhielten C. Graebe und C. Liebermann *Anthracenmonocarbonsäure*, $C_{14}H_9.CO_2H$. Beim Erhitzen mit Basen zerfällt sie in Anthracen und Kohlensäure, bei gelindem Erwärmen mit Chromsäure (in essigsaurer Lösung) giebt sie Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$. *(Ber. ch. G. II. 678.)*

* *Sulphotoluid*, $\begin{matrix} C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2} \\ C_6H_4<_{CH_3} \end{matrix}$, erhält man nach R. Otto und A. Gruber neben Toluolschwefelsäure beim Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in Toluol und Waschen des Products mit Wasser. Beim Behandeln mit Chlor im Sonnenlichte liefert es, analog dem Sulphobenzid, Sulphurylchlorür und Chlorderivate des Toluols. Wird das Sulphotoluid mit Phosphorchlorid oder bei seinem Schmelzpunkte in zerstreutem Lichte mit Chlor behandelt, so entsteht wahrscheinlich $C_{14}H_{12}Cl_2SO_2Cl_2$. *(Zeitschr. f. Ch., VI. 33.)* — * Bei anhaltendem Behandeln von *Sulphobenzid* im Sonnenlichte entstehen nach R. Otto zwei *isomere Pentachlorbenzole*, C_6HCl_5, von denen das eine in kaltem Alkohol unlöslich ist und bei 198—199° schmilzt, das andere sich in kaltem Weingeist leicht löst und bei 85° schmilzt. Daneben bildet sich *Dichlorbenzolchlorid*, $C_6H_4Cl_2.Cl_6$, das durch Kali in Salzsäure und das zweite Pentachlorbenzol zersetzt wird. *(A. a. O. 34.)*

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtylamin entsteht entweder Dinitronaphtol (Martius), oder in Wasserbadwärme ein rother Farbstoff (Scheurer-Kestner). Nach M. Ballo erhitzt sich das Gemisch von selbst und es entweichen oft rothe Dämpfe. Das Endproduct ist Dinitronaphtol:

$$C_{10}H_7.NH_2 + 3\,NO_2.OH = C_{10}H_5\begin{cases}(NO_2)_2\\ OH\end{cases} + NO_2.ONH_4 + H_2O$$

Beim Auskochen des Products mit Wasser zur Entfernung der Salpetersäure und des salpetersauren Ammoniums entwickelt sich oft Stickstoff, der durch Zersetzen von salpetersaurem Diazonaphtol entstanden sein könnte. Allein nach den Untersuchungen von Hofmann *(C.-Bl. 1869. 689)* ist die Bildung von Amidoazonaphtol viel wahrscheinlicher, denn Scheurer-Kestner's Roth kann entstanden sein durch Einwirkung von Amidoazonaphtol auf überschüssiges Naphtylamin und als Hofmann's Naphtalinroth, $C_{30}H_{21}N_3$, betrachtet werden. *(Ztschr. f. Ch., VI. 51 u. Polyt. J., CXCIV. 504.)*

In sehr verdünnter wässriger Lösung, z. B. 0,4 Grm. im Liter, wird die *Oxalsäure* nach G. Bizio durch den Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure oxydirt, in der Kälte langsamer als in der Wärme (bei 25—31° in einem Monat). In concentrirteren Lösungen tritt die Zersetzung nicht ein. Normallösung hatte noch nach Jahren ihren Titer, eine Lösung von 0,5 Grm. im Liter reagirte nach 4 Monaten noch sehr sauer. *(Il nuovo cim., 2. ser., I. 272; Zeitschr. f. Ch., VI. 52.)*

* Maumené, E. S., Ueber den Invertzucker. *(C. r. LXIX. 1242.)* — Fehler bei den Zuckerbestimmungen. *(A. a. O. 1306.)*

* Nach Versuchen von Th. Sidot ist die Ausbeute an *Schwefelkohlenstoff* am grössten, wenn man den Schwefeldampf bei mittler Rothgluth auf die Kohle einwirken lässt; bei dunkler, noch leichter bei heller Rothgluth, wird der Schwefelkohlenstoff durch die Kohle geradeauf in Schwefel und Kohle zerlegt. Um den Schwefelkohlenstoff rein darzustellen, destillirt ihn Sidot einmal und schüttelt ihn dann mit Quecksilber. *(C. r. LXIX. 1303.)* — Nach Rathke setzen sich *Schwefelkohlenstoff und Phosphorchlorid* um nach $CS_2 + 2\,PCl_5 = CCl_4 + 2\,PSCl_3$. Die Angabe von Carius *(Ann. Ch. Ph., CXII. 193)*, dass sich $CSCl_2$ bilden soll, ist unrichtig; der Chlorschwefelkohlenstoff würde sich leicht erkennen lassen, weil er mit Ammoniak Schwefelcyanammonium giebt. — Chlorschwefelkohlenstoff vereinigt sich auch mit Amylen. *(Habilitationsschrift, Halle 1869; Zeitschr. f. Ch., VI. 57.)*

In verschiedenen Theilen des Gewürzstrauchs *(Calycanthus floridus L.)* hat Th. Hermann ein *Glykosid*, $C_{25}H_{38}O_{11}$, aufgefunden. Es ist durch Krystallform sowie durch andere physikalische und durch chemische Eigenschaften gut charakterisirt. In wässriger Lösung zeigt es eine ausserordentlich starke blaue Fluorescenz. Es reiht sich zwischen Aesculin und Fraxin. *(Repert. f. Pharm., XVIII. 670.)* — Flückiger wies in der *Ophelia Chirata* Grisebach eine bitterschmeckende Säure, *Opheliasäure*, $C_{26}H_{20}O_{20}$, und einen harzigen, durch Gerbsäure fällbaren Bitterstoff, *Chiratin*, $C_{52}H_{48}O_{30}$, nach. Durch Kochen mit Salzsäure wird das Chiratin zersetzt in das durch Gerbsäure nicht mehr fällbare *Chiratogenin*, $C_{26}H_{24}O_6$, Opheliasäure und Wasser. Die erwähnten Substanzen krystallisirten nicht und waren gelblich oder gelbbraun. *(Schweizer Wochenschr. f. Pharm., 1869. No. 45; Repert. f. Pharm., XVIII. 672.)* — * Peligot, Eug., Vertheilung des Kalis und Natrons in den Pflanzen. *(C. r. LXIX. 1269.)*

Fleischextract von Buschenthal in Montevideo enthielt nach Reichardt 80,76—81,24 p. c. in Alkohol von 83 p. c. lösliche Substanz, 16,0—17,0 Wasser, 0,2 p. c. in Aether lösliche Substanz (grösstentheils flüchtige Säuren), kein Eiweiss, 9,56—9,99 p. c. Stickstoff und 21,36 p. c. Asche (9,0 Kali, 2,3 Natron, 6,1 Phosphorsäure). *(Polyt. J., CXCIV. 505.)*

In den Gruben von Muso (Neu-Granada) finden sich neben krystallisirten Smaragden (Canutillos) auch amorphe rissige Smaragde (Morallones). Letztere sind nach Jos. Boussingault dunkel- bis hellgrün, kaum durchscheinend, auf dem Bruche glasig; Dichte 2,640; in Weissgluth verlieren sie ihre Farbe nicht, nehmen aber Perlglanz an; sie schmelzen zu einem weissen Email. Bei Rothgluth verlieren sie 1,92 p. c. Wasser. Sie bestanden aus 67,2 p. c. Kieselsäure, 19,4 Thonerde, 12,7 Beryllerde, 0,4 Magnesia, Spuren Chromoxyd und Kalk, entsprechend der Formel $Al_2O_3, 2SiO_2 + (BeO)_3 2SiO_2$. Die amorphen Smaragde unterscheiden sich also nicht von den krystallisirten. Das bei Rothgluth entweichende Wasser reagirte sauer und enthielt Salzsäure sowie eine Lackmus bleichende Substanz (schweflige Säure oder Chlor). Durch Glühen im Sauerstoffstrome wurde ein Gehalt von 0,24 p. c. Kohlenstoff in demselben nachgewiesen. *(C. r. LXIX. 1249.)*

Um das *Silber aus Kupfer-Silberlegirungen abzuscheiden*, löst Dachauer in Salpetersäure, verdampft die überschüssige Säure und stellt Kupferblechstreifen in die Lösung. Das abgeschiedene Silber wird erst mit Wasser, dann mit sehr verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Da Blei und Wismuth in salpetersaurer Lösung durch Kupfer nicht reducirt werden, sind auch diese entfernt. *(Polyt. Notizbl. XXV. 6.)*

Bell, J. Lowthian, Zur Chemie des Hohofens. *(Polyt. J., CXCIV. 479.)* — Schinz, C., Zur Chemie des Hohofens. *(A. a. O. 485.)*

Ein von Swann angegebenes Verfahren zum *Befestigen der Anilinfarben* und Mordants zum Färben und Drucken der Gewebe gründet sich auf die Eigenschaft der Chromoxydsalze, Gummi und Leim unlöslich zu machen. Man mischt mit einer Anilinfarbenlösung eine Lösung von Leim oder Gummi in Wasser und fällt (10 Th. mit 1 Th.) mit einer Lösung von 5 Th. Chromalaun in 100 Th. Wasser. Die entstandene Verbindung kann gleichzeitig zum Färben und Appretiren dienen; im trockenen Zustande ist sie unlöslich. *(Musterztg. f. Färb. 1869. No. 22; Polyt. J. CXCIV. 520.)* — Als *Appretur für schwarze Zeuge* hat Jeannolle eine Masse aus Tannin (z. B. Kastanienholzextract), Kupfervitriol und Eiweiss (z. B. Ochsenblut) vorgeschlagen. Sie ist unlöslich und stark gefärbt und giebt den Stoffen Körper und Consistenz, ohne der Farbe schädlich zu werden. *(Musterztg. f. Färb., 1869. No. 17; Polyt. C.-Bl. 1870. 77.)* — Puscher, C, Färben von Holz, Horn, Knochen etc mit Marron und Vesuvin. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 5.)* — Pinchon, Unterscheidung der verschiedenen gelben Farbstoffe auf Zeugen. *(Musterztg. f. Färb.; Polyt. C-Bl. 1870. 77.)*

* Müntz, A., Zusammensetzung der Haut und ihre Veränderungen beim Gerben. *(C. r. LXIX. 1309.)*

Feltz, C., Die Wirkung der Scheidung und Saturation des Rübensaftes. *(Polyt. J., CXCIV. 510.)*

Die deutschen Gasfachmänner haben als *deutsche Normalkerze* die Paraffinkerze, sechs Stück auf das Zollpfund, angenommen; sie kommt an Leuchtkraft der englischen Normal-Spermacetikerze gleich. Sobald die gleichmässige Beschaffung solcher Kerzen gesichert ist, soll sie eingeführt werden. *(Polyt. J., CXCIV. 520.)*

Zum *galvanischen Verzinnen* von Eisen, Kupfer, Messing, Zink braucht Maistrasse-Duprè eine Lösung von 100 Grm. Zinnchlorür und 300 Grm. Cyankalium in 1000 Liter Natronlauge von 3°; die Anode der Batterie besteht aus reinem Zinn. *(D. Ind.-Zeitung, 1870. 5.)*

Um *Gewebe wasserdicht zu machen* verwendet W. R. Lake eine kalt gesättigte Lösung von Paraffin in Petroleumäther. *(Polyt. Notizbl., XXV. 16.)*

Totin, Darstellung von Vergolderleim. *(Polyt. J., CXCIV. 516.)*

Fuchs, J., Asphalt und Theer in ihrer Anwendung bei dem Bauwesen. *(Polytechn. Notizbl., XXV. 1.)*

Windhausen, Fr., Eismaschine. *(Deutsche Industrie-Ztg., 1870. 2.)*

Zabel, O., Thermometer und Pyrometer mit selbstthätiger elektrischer Signalvorrichtung. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 3.)*

Aufs Sorgfältigste dargestellter Sauerstoff und Wasserstoff enthielten immer noch, wie nach Dubrunfaut die *Spectralanalyse* ergiebt, Spuren Stickstoff. Lässt man durch möglichst reinen Wasserstoff den Inductionsfunken schlagen, so bildet sich eine nachweisbare Menge Ammoniak. Reinster Sauerstoff enthält noch 2—3 Vol.-Proc. Stickstoff; der In-

ductionsfunken erzeugt in dem Gase Untersalpetersäure. Ueber die Reinheit des Stickstoffs giebt das Spectroskop nicht so leicht Aufschluss, weil das Stickstoffspectrum viel hellere Streifen hat und schon bei niederer Temperatur und niederem Drucke, vor dem des Wasserstoffs, zum Vorschein kommt. Aus ähnlichen Verhältnissen erklärt Verf. den Umstand, dass gewisse einfache Gase bei verschiedenem Drucke und bei verschiedener Temperatur andere Spectren zeigen, so der Wasserstoff bei niederer Temperatur denen des Stickstoffs ähnliche Linien. Auch die Veränderung der Elektrode bei sehr starken Strömen mag Einfluss auf die Gestalt des Spectrums haben; wenigstens tritt in den Geissler'schen Röhren bei erhöhter Temperatur das Natriumspectrum auf, oder das Quecksilberspectrum wenn man mit der Sprengel'schen Pumpe evacuirt hat. *(C. r. LXIX. 1245.)*

Ueber einige sich an den Propylphycit anschliessende Körper,

von

J. G. Wolff.

Carius hat aus dem Glycerin einen Körper dargestellt, der wie ein viersäuriger Alkohol vier vertretbare Wasserstoffatome (viermal HO) enthält, den Propylphycit, $C_3H_8O_4$. Er war dabei von dem Bromdichlorhydrin, $C_3H_5BrCl_2O$, ausgegangen, unter der Annahme, dass ein Chlorid, welches noch die Hydroxylgruppe enthält, leichter zu einfachen Reactionen fähig sei, als ein von Hydroxyl freies Chlorid. Hieraus erklärt sich auch, dass Pfeffer und Fittig *(C.-Bl. 1865. 980)* aus dem Tetrachlorid, $C_3H_4Cl_4$, durch Kalihydrat nicht eine sich an den Propylphycit anschliessende Verbindung, sondern Salzsäure und das Chlorid $C_3H_3Cl_3$ erhielten. Die Vertretbarkeit von 4 Wasserstoffatomen im Propylphycit hat Carius bewiesen durch Darstellung von Säureradical- und Alkoholradicalverbindungen. Es sind aber noch mancherlei Verhältnisse zu prüfen. In einem Alkohole müssen mit demjenigen Kohlenstoffatome, welches die Hydroxylgruppe trägt, noch zwei Atome Wasserstoff verbunden sein, welche bei einer der für die Alkohole besonders charakteristischen Umwandlung in Aldehyd und in Säure fungiren, z. B.

$$C\overset{H_3}{—}C{}^{H_2}_{HO} \qquad\qquad C\overset{H_3}{—}C{}^{O}_{HO}$$

Aethylalkohol — Essigsäure.

Der Propylphycit, welcher auf drei Kohlenstoffatome viermal HO enthält, kann hiernach nur in Hinsicht auf *zwei* seiner Kohlenstoffatome als Alkohol angesehen werden. Auf diesen Punkt sind die Untersuchungen Verf.'s gerichtet.

Bromdichlorhydrin des Phycits, $O.Cl_2Br(C_3H_4)H$. Zur Darstellung braucht man das Dichlorhydrin mit dem Brom nicht auf 120° zu erwärmen. Die Verbindung bildet sich schon bei Wasserbadwärme unter gewöhnlichem Drucke, bei Abwesenheit allen Wassers.

Gleiche Moleküle Dichlorhydrin (Siedep. 178°) und trocknes Brom wurden am Rückflusskühler auf einander einwirken gelassen; nach 12—16 Stunden, wenn sich kein Bromwasserstoff mehr entwickelte, wurde die Flüssigkeit auf 100° erwärmt und durch einen Strom trockner Kohlensäure vom Bromwasserstoffe befreit. 129 Grm. Dichlorhydrin gaben 203—206 Grm. Product (ber. 208). Dasselbe besass alle von Carius angegebenen Eigenschaften; ausserdem krystallisirte es nach Zusatz von Wasser bis auf den letzten Tropfen, während bei der Krystallisation aus wasserhaltigem Brom bereiteter Substanz eine reichliche Menge gelbe, dem Aethylenchlorür ähnlich riechende, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit übrig blieb.

Das aus seiner Krystallwasserverbindung durch Trocknen über Schwefelsäure erhaltene reine Bromdichlorhydrin ist eine gelbliche, nicht dickflüssige Flüssigkeit, deren Dampf die Schleimhäute heftig angreift, sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in Wasser löst. Dichte bei 17,5° 2,1426 (bei 0° ber. 2,1719).

Das Bromdichlorhydrin nimmt beim Mischen mit Wasser $^1/_6$—$^1/_5$ Volum Wasser

auf, ohne seine äusseren Eigenschaften auffällig zu ändern, und giebt einen Theil bei gelindem Erwärmen wieder ab. Bei 0° erstarrt die Mischung vollständig zu einer festen schneeweissen Masse, die sich, durch Pressen vom Wasser befreit, in gut verschlossenen Gefässen aufbewahren und selbst auf 25—30° erwärmen lässt. An der Luft zerfliessen die Krystalle unter theilweiser Wasserabgabe, über Schwefelsäure hinterlassen sie reines Bromdichlorhydrin. In grossen, schön ausgebildeten, dem rhombischen Systeme angehörigen sechsseitigen Tafeln erhält man das Hydrat, wenn man eine alkoholische Lösung des Hydrins so lange mit Wasser versetzt, als noch keine bleibende Trübung entsteht und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Abgepresste Krystalle gaben 15,91 p. c. Ꞓ, 3,00 H, 66,71 u. 66,66 Cl u. Br; ber. nach $\Theta Cl_2Br, Ꞓ_3H_5.\Theta H_2$ 15,92 Ꞓ, 3,09 H, 66,82 Cl u. Br.

Wird das Bromdichlorhydrin mit Wasser erhitzt, so zersetzt es sich, wobei u. A. aldehydähnliche Substanzen entstehen.

Die Zersetzung erfolgt sehr rasch bei 100°; das Hydrin löst sich auf, färbt sich dunkler und es scheiden sich kohlige Massen aus. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht Kohlensäure, die Flüssigkeit enthält Chlor- und Bromwasserstoff und besitzt einen entschiedenen Phenolgeruch. — Beim Erhitzen am Rückflusskühler im Wasserbade geht die Zersetzung langsamer vor sich, das Bromhydrin verschwindet allmälig unter Entwickelung des Geruchs nach verbrennendem Zucker. Zur Entfernung des Brom- und Chlorwasserstoffes wurde die Flüssigkeit erst mit kohlensaurem Blei, dann mit kohlensaurem Silber behandelt; das Filtrat reagirte sauer, enthielt Silber gelöst und reducirte es schon in der Kälte, schneller und vollständig beim Erhitzen. Um den möglicher Weise vorhandenen aldehydartigen Körper zu gewinnen, wurde die Flüssigkeit mit Aether extrahirt; der Rückstand des Auszugs verband sich aber nicht mit saurem schwefligsauren Natrium oder Kalium. Die durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreite wässrige Lösung gab beim Abdampfen nur eine dickflüssige, sauer reagirende Masse.

Wenn sich das Bromdichlorhydrin verhält wie das Aethylenbromür, so würden sich aldehydartige Körper gebildet haben, wofür auch die leichte Oxydirbarkeit der Producte durch Silberoxyd spricht. Wahrscheinlich sind sie durch den vorhandenen Chlorwasserstoff grösstentheils wieder zersetzt worden. Ein solcher Aldehyd müsste die Zusammensetzung $Ꞓ_3H_5\Theta_2Br$ oder $Ꞓ_6H_{10}\Theta_5$ besitzen. Um hierüber in's Klare zu kommen, liess Verf. auf das Bromdichlorhydrin wasserfreien Alkohol einwirken, wobei u. a. eine Substanz von der Zusammensetzung $Ꞓ_9H_{14}\Theta_4BrCl$ gewonnen wurde.

Die Reaction scheint erst bei 120° zu beginnen; nach 3—4 Stunden hatte sich viel Chloräthyl, ferner Aethyläther, Chlor- und Bromwasserstoff gebildet und waren noch organische Chlorverbindungen vorhanden. Das Erhitzen wurde nun mit wiederholt erneuerten Mengen Alkohol fortgesetzt, bis die freie Säure vollständig verschwunden war, wozu auf 1 Thl. Hydrin 4 Th. Alkohol verbraucht wurden und etwa 60stündiges Erhitzen nöthig war. Bei der fractionirten Destillation des Röhreninhaltes ging bei 83—120° eine nach Fruchtäther und Rum riechende Flüssigkeit über. Sie wurde nach Zusatz von Kochsalz mit Aether extrahirt, wodurch eine bei 153° siedende Flüssigkeit erhalten wurde, die den erwähnten Geruch in hohem Grade besass, dünnflüssig war, sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löste und im Lichte schnell gebräunt wurde. Sie enthielt 53,77 p. c. Br und Cl. — Ein zweiter Antheil der Destillation siedete bei 190—210°; durch Fractioniren liess sich eine bei 203—204° siedende, leicht lösliche Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruche darstellen, welche 35,97 p. c. Ꞓ, 4,69 H und 38,58 Br und Cl enthielt; ber. für $Ꞓ_9H_{14}\Theta_4BrCl$ 35,82 p. c. Ꞓ, 4,64 H und 38,31 Br und Cl.

Wenn sich diese Verbindung einestheils an den Propylphycit, anderentheils an einen Aldehyd anschliesst, dürfte ihre Constitution vielleicht durch $(Ꞓ_3H_5\Theta_2Cl).(Ꞓ_3H_5\Theta_2Br).(Ꞓ_3H_4)^{IV}$ ausgedrückt werden.

Der Destillationsrückstand, der sich in einem Falle erst bei 250° zersetzte, war eine dickflüssige braune Masse, die sich leicht in Alkohol und in Wasser löste, dagegen nicht in Aether. Sie enthielt etwas freien Chlorwasserstoff, von dem sie sich durch kohlensaures Silber nicht befreien liess, weil sie Silbersalze, selbst in salpetersaurer Lösung, augenblicklich reducirte. Die mit kohlensaurem Silber behandelte Flüssigkeit lieferte bei der weiteren Bearbeitung nur Spuren eines nicht krystallisirenden Bariumsalzes. Diese Substanz war ohne Zweifel mit der aus Bromdichlorhydrin und Wasser erhaltenen identisch.

Bei der Einwirkung des absoluten Alkohols auf das Bromdichlorhydrin waren also ebenso wenig entscheidende Resultate erhalten worden, wie bei der Einwirkung

von Wasser. Indess ergiebt sich doch so viel mit Bestimmtheit, dass Alkohol und Wasser andere Producte liefern als Metalloxyde, nämlich aldehydähnliche Körper, vielleicht mit mehr als 3 At. Wasserstoff im Molekül, während bei Einwirkung von Metalloxyden Hydroxylderivate entstehen.

Trichlorhydrin des Propylphycits, $\Theta.Cl_3(\mathrm{C}_3H_4)H$. Trockenes Chlor verhält sich gegen Dichlorhydrin ebenso wie Brom. Wenn man eine mit trockenem Chlor gefüllte Flasche mit der berechneten Menge Dichlorhydrin beschickt und fest verschlossen dem directen oder zerstreuten Lichte aussetzt, so ist nach einigen Tagen viel Chlorwasserstoff entstanden und das Dichlorhydrin völlig in Trichlorhydrin übergeführt. Dieselbe Reaction verläuft in einigen Stunden, wenn man trockenes Chlor in Dichlorhydrin von 60° leitet, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt.

Die Producte wurden mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das in der Kälte bereitete begann bei 172° zu sieden und siedete constant bei 173°; erst gegen Ende der Destillation trat Zersetzung ein unter Abgabe von Chlorwasserstoff. Das in der Wärme bereitete siedete bei 172—173°. Das erste gab 22,06 p. c. Ɵ, 3,06 H und 65,03 Cl, das in der Wärme bereitete 64,93 Cl; ber. 22,02 Ɵ, 3,05 H, 65,13 Cl.

Das Trichlorhydrin ist eine farblose ölartige, die Schleimhäute stark reizende Flüssigkeit von ätherartigem Geruche. Dichte bei 14° 1,4324. Es löst sich leichter in Wasser als Bromdichlorhydrin, seine Krystallwasserverbindung bildet feine verfilzte Nadeln und schmilzt schon bei —4°. Mit Wasser liefert es dieselben Producte wie das Bromhydrin.

Propylphycit. Je nach der Art, wie man das Barythydrat auf das Bromdichlorhydrin einwirken lässt, ist das Resultat ein verschiedenes und die Reindarstellung des Phycits ist bedingt durch die Anwendung absolut reinen Bromdichlorhydrins. Das rohe Bromhydrin muss tagelang in verdünnter Lösung im Wasserbade erhitzt werden, ehe die Zersetzung beendet ist, es entsteht reichlich oxalsaures und kohlensaures Barium und der erhaltene Phycit ist stark verunreinigt. Eine nicht verdünnte alkoholisch wässrige Lösung des rohen Bromdichlorhydrins erhitzt sich, wird braun und giebt neben oxalsaurem und kohlensaurem Barium nur humusartige Zersetzungsproducte. Verf. verwendete entweder rohes Bromhydrin, das durch Schütteln mit Wasser von der fremden, in Wasser unlöslichen Substanz befreit war, oder krystallisirtes Hydrat und liess auf die stark verdünnte Lösung Barythydrat, auf $\mathrm{C}_3H_5\Theta Cl_2Br$ $2BaH_2\Theta_2$, erst in der Kälte, später in gelinder Wärme einwirken.

Das Barium wurde dann durch die berechnete Menge Schwefelsäure ausgefällt, der Chlor- und Bromwasserstoff grösstentheils durch kohlensaures Blei entfernt, das Filtrat mit kohlensaurem Blei zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Lösung verdampft und der Rückstand nochmals mit Wasser und kohlensaurem Blei eingedampft. Der trockene Rückstand wurde wieder mit Alkohol extrahirt, der Abdampfungsrückstand der Lösung von Spuren Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, noch vorhandene Salzsäure durch kohlensaures Silber, in Lösung gegangene Spuren Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die Lösung wurde abgedampft, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure.

Der Propylphycit bildet eine vollkommen neutrale*, wenig gelbliche zähe Masse, schmeckt intensiv süss und zugleich gummös. Der ihm eigenthümliche Geruch, ähnlich dem siedender Zuckerlösung, tritt nur beim Abdampfen hervor, woraus folgt, dass er mit den Wasserdämpfen flüchtig ist. Mit Wasser und Alkohol lässt er sich in jedem Verhältnisse mischen, Aether fällt ihn aus der alkoholischen Lösung in zähen Tropfen. Die wässrige Lösung nimmt Barythydrat auf unter alkalischer Reaction, und durch Kohlensäure kann das Barium nicht wieder gefällt werden.

---

* Die mit Alkohol gewaschenen Bleirückstände enthielten ein in Wasser lösliches Bleisalz, das mit kohlensaurem Silber und Schwefelwasserstoff vom Chlorblei befreit und dann in das Bariumsalz übergeführt wurde. Dasselbe wurde aus concentrirter wässriger Lösung wiederholt mit Alkohol gefällt und gab, nach dem Trocknen bei 100°, 45,16 p. c. Ba. *Milchsaures* Barium enthält 44,64, glycerinsaures Barium 39,49 p. c. Ba.

Bei der Destillation zersetzt er sich zum Theil in *Acroleïn* und eine saure Flüssigkeit (Acrylsäure, Essigsäure) ohne Entwickelung brennbarer Gase.

Bei vorsichtigem Erhitzen von neutralem Propylphycit mit eingelegtem Platin beginnt er bei 150—160° zu sieden und es geht scheinbar unveränderter Phycit über, der aber sauer reagirt. Erhöht man dagegen die Temperatur rasch auf 190°, so tritt ohne Entwickelung brennbarer Gase Acroleïn auf und eine grosse Menge saurer Flüssigkeit, worauf die Temperatur plötzlich unter Verkohlung des Rückstandes steigt. Beim Fractioniren des Destillates ging alles Acroleïn zwischen 30 und 40° über, und zwar ohne saure Reaction; zwischen 93 und 110° wurde eine dünne Flüssigkeit erhalten, welche entschieden nach Acrylsäure und Essigsäure roch. Zwischen 150—160° begann wieder die Zersetzung des noch rückständigen Phycits. Das saure Destillat gab ein amorphes Bariumsalz, dessen Lösung mit salpetersaurem Silber einen krystallinischen, sich rasch zersetzenden Niederschlag gab. Bei dem Versuche, durch Fällen des Bariumsalzes mit schwefelsaurem Natrium das krystallisirbare acrylsaure Natrium zu gewinnen, wurde nur eine spröde firnissähnliche Masse erhalten, welche 26,34 p. c. Na gab; essigsaures Natrium enthält 28,05, acrylsaures 24,45 p. c. Na. Verf. hält das Salz für ein Gemenge der beiden genannten Salze. — Als neutraler Phycit unter 8 Mm. bei 100° destillirt wurde, reagirte das Destillat zwar auch sauer, es entstand aber kein Acroleïn.

Zahlreiche Versuche, die Propylphycitsäure oder eines ihrer Salze krystallinisch zu erhalten, waren erfolglos.

Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf wasserfreien Propylphycit erhielt Verf. eine Chlor und Schwefel enthaltende Verbindung, jedoch nicht von constanter Zusammensetzung.

Auf 1 Mol. Phycit wurden 8 At wirksamen Chlors angewandt und die Reaction zuletzt durch Erwärmen unterstützt. Das Product wurde mit Wasser gemischt, vom Schwefel abfiltrirt und mit Aether ausgezogen, wobei eine dickflüssige, Chlor und Schwefel enthaltende Verbindung gewonnen wurde, welche bei wiederholtem Lösen in Wasser stets von Neuem Schwefel ausschied. Die Verbindung wurde zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet. Nach dreimaligem Lösen in Wasser enthielt sie 6,22 p. c. S und 33,61 Cl, nach viermaligem Lösen 7,53 S und 33,81 Cl.

Auch bei der Behandlung des Phycittriäthyläthers mit Phosphorchlorid wurde keine bestimmte Verbindung gewonnen.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorid, zuletzt im Wasserbade, entwich Anfangs Chlorwasserstoff und Chloräthyl, die Reaction hörte aber bald auf. Beim Eingiessen der Mischung in Wasser schied sich ein dunkles Oel ab, das sich durch Aether vollständig ausziehen liess. Es war nicht unzersetzt flüchtig. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure gab es bei der Analyse Zahlen, welche das Verhältniss von $Cl_2 : C_7$ anzeigten; der zu geringe Wasserstoffgehalt liess aber keine Formel zu.

Durch überschüssigen Jodwasserstoff wurde der Propylphycit bei 100° unter Bildung von Kohlensäure und Abscheidung einer festen kohligen Masse zerstört.

Nach Entfernung des freien Jods durch schweflige Säure entzog Aether der Lösung Nichts und beim Verdampfen der vom Jodwasserstoffe befreiten Flüssigkeit blieb auch kein erheblicher Rückstand.

Der Propylphycit scheint sich also durch Jodwasserstoff nicht ohne Weiteres in Propylen- oder Allylen-Verbindungen überführen zu lassen und der Jodwasserstoff ähnlich zu wirken, wie der Brom- und Chlorwasserstoff.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande liefert das Bromdichlorhydrin Propylen und Dichlorhydrin.

Zinn und Salzsäure wirkten nur langsam ein, bei Hinzufügung von Zink aber begann die Entwickelung eines mit stark leuchtender Flamme brennenden, eigenthümlich lauchartig riechenden Gases und zugleich destillirte mit den Wasserdämpfen ein farbloses Oel. Nachdem durch längeres Entwickeln die Luft verdrängt war, wurde das Gas über Quecksilber aufgefangen; ausser Wasserstoff enthielt dasselbe, wie die eudiometrische Analyse ergab, Propylen und nur noch Spuren eines kohlenstoffhaltigen Gases, das nicht von Schwefelsäure absorbirt worden war. — Das Oel wurde dem mit condensirten Wasser durch Aether entzogen; nach dem Trocknen über Schwefelsäure siedete es bei 178° und gab 55,02 und 55,10 p. c. Cl; Dichlorhydrin enthielt 55,03 p. c. Cl.

Mit Kaliumsulphhydrat in alkoholischer Lösung setzte sich das Bromdichlorhydrin um in das Mercaptan $C_8H_8O_2S_2$ und dessen Oxydationsproduct; wahrscheinlich entstand dabei auch das Chlorhydrin des Mercaptans $C_8H_6Cl_2S_2$.

Wendet man auf 1 Mol. reines Bromhydrin 6 Mol. Kaliumsulphhydrat an, so tritt rasch Erwärmung ein, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff und scheidet sich Brom- und Chlorkalium ab. Nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade ist die Reaction zu Ende und Wasser fällt aus der Flüssigkeit eine in Aether, in Alkohol, Benzol und Wasser unlösliche, ohne Rückstand verbrennende Substanz. Das Filtrat giebt nach dem Ansäuern an Aether nur Spuren einer sehr heftig riechenden chlorhaltigen Substanz ab.

Die Reaction erfolgt nach

$$\Theta Cl_2Br(\Theta_3H_4)H + \Theta KH + 4SKH = \Theta S_2(\Theta_3H_4)H_2K_2 + 2H_2S + BrK + 2ClK.$$

In der alkoholischen Lösung ist die Kaliumverbindung enthalten und diese wird durch Wasser in Kaliumhydrat und den freien Sulphalkohol zerlegt. Das mit Wasser und mit Aether gewaschene Product bildet nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein amorphes hellgraues Pulver, das beim Reiben fest am Pistill anhaftet, in Kaliumhydrat, Aether, Alkohol, Wasser, Benzol selbst in der Siedehitze unlöslich ist, dagegen leicht in den alkoholischen Lösungen aller Schwefelmetalle. Die heiss gesättigte Lösung in alkoholischem Kaliumsulphhydrat ist hyacinthroth und setzt beim Erkalten harte mikroskopische Krystallwärzchen von *Sulphophycitkalium* ab. Wasser bewirkt bei plötzlichem Zusatze sogleich Fällung des Mercaptans, bei allmäligem Zusatze erst später eine Ausscheidung. Kupferchlorid giebt einen rothbraunen Niederschlag, salpetersaures Quecksilberoxyd bei Ueberschuss von Quecksilber einen rein gelben, bei Ueberschuss von Sulphid einen fleischrothen. Quecksilberchlorid fällt weiss, essigsaures Blei giebt einen hellbraunen, leicht zersetzbaren Niederschlag. Nach Ammoniakzusatz giebt Kupferchlorid ein dunkelbraunes Präcipitat. Die aus neutraler Lösung gefällte Kupferverbindung hat im frischen Zustande die Farbe des Eisenoxydhydrats, wird beim Trocknen dunkler und harzartig glänzend und löst sich weder in Wasser noch in Alkohol; sie hat die Zusammensetzung $\Theta_2S_2(\Theta_3H_4)\Theta uH_2$. Sie wurde mit überschüssiger Sulphophycitlösung gefällt und der Niederschlag mit Wasser und Alkohol gewaschen. (Gef. 31,91 p. c. S und 31,79 Cu; ber. 31,77 S und 31,47 Cu.) — Die aus ammoniakalischer Lösung durch überschüssiges Kupferchlorid gefällte Verbindung ist unlöslich in Alkohol, Wasser und Ammoniak und entspricht der Formel $\Theta_2S_2(\Theta_3H_4)\Theta u_2$. (Gef. 13,71 p. c. C, 1,60 H, 24,39 S u. 48,31 Cu, ber. 13,69 C, 1,52 H, 24,35 S und 48,22 Cu. — Die citronengelbe Quecksilberverbindung, $\Theta_2S_2(\Theta_3H_4)Hg_2$, erhält man am besten aus ganz verdünnter Lösung und unter Vermeidung aller Erwärmung; beim Erwärmen zersetzt sie sich unter Ausscheidung von Schwefelquecksilber; sie lässt sich selbst mit heisser verdünnter Salpetersäure auswaschen, ohne sich zu verändern (gef. 11,79 und 12,04 p. c. S, 74,41 Hg; ber. 11,94 S und 74,62 Hg).

Der durch Quecksilberchlorid erhaltene weisse Niederschlag enthält selbst nach tagelangem Auswaschen noch Quecksilber und ging bei mehrtägigem Auswaschen mit Wasser in die gelbe Verbinduug über. Der weisse Niederschlag ist daher wohl eine durch Wasser zersetzbare Verbindung von Quecksilberchlorid mit der gelben Quecksilberverbindung.

Sulphophycitlösung fällt Quecksilberoxyd und Kupfer so vollständig, dass im Filtrate durch Schwefelwasserstoff kein Metall mehr nachweisbar ist.

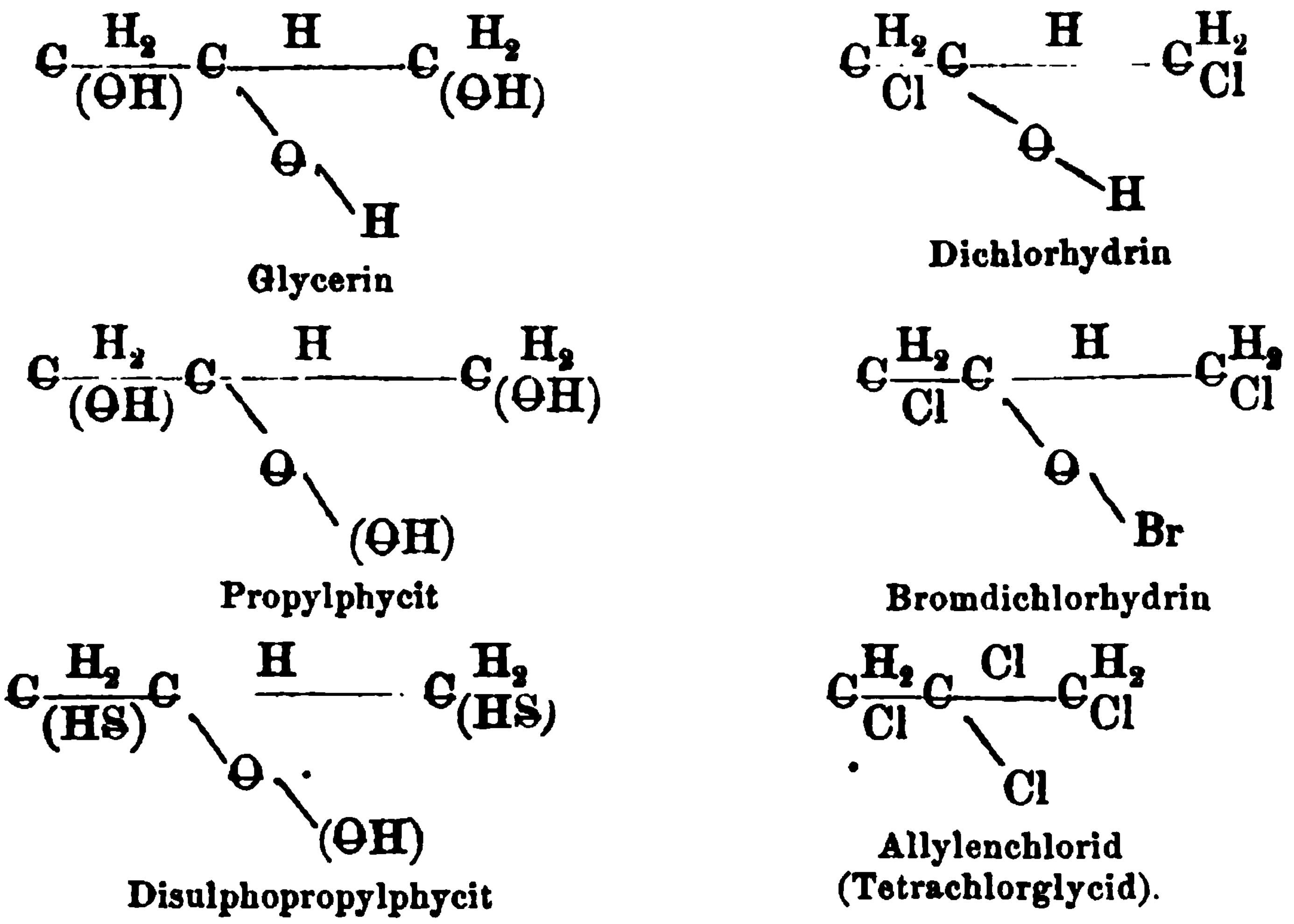
Der Sulphophycit wird durch verdünnte Schwefelsäure nur schwierig angegriffen, erst nach andauerndem Erwärmen im Wasserbade verschwindet er vollständig und geht dabei in die *Disulphopropylphycitsäure*, $\Theta_8S_2\Theta_3H_6.H_2$ über.

Nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure neutralisirt man mit Barythydrat, filtrirt die äusserst geringe Menge schwefelsauren Bariums ab, concentrirt die Lösung und fällt sie wiederholt mit starkem Weingeist.

Das *Bariumsalz*, $\Theta_8S_2\Theta_3H_6Ba$, ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser, amorph, luftbeständig und erträgt eine Temperatur von 120° (gef. 9,79 p. c. C, 1,64 H, 36,34 Ba; ber. 9,70 C, 1,62 H, 36,92 Ba). — Das *Kupfersalz*, $\Theta_8S_2\Theta_3H_6\Theta u$, aus dem Bariumsalze durch Kupfersulphat erhalten, löst sich mit schön grüner Farbe

in Wasser und Alkohol, ist sehr hygroskopisch (gef. 21,51 p. c. Cu, ber. 21,31 p. c.). — Das *Kupferammoniumsalz*, $\Theta_8S_2C_3H_6(N_2H_6Cu)$, entsteht beim Uebergiessen des gepulverten Kupfersalzes mit alkoholischer Ammoniaklösung oder beim Fällen beider Körper aus der alkoholischen Lösung. Im durchfallenden Lichte tief blau, im auffallenden schwarz, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in kaltem Wasser mit blauer Farbe. Die wässrige Lösung bleibt in der Kälte unverändert, lässt aber in der Siedehitze alles Kupfer als Kupferoxyd vollständig fallen (gef. 19,17, ber. 19,13 p. c.), unter Bildung des sauren Ammoniaksalzes: $\Theta_6(S\Theta)_2(C_3H_4)H_2(N_2H_6Cu) + \Theta H_2 = \Theta_6(S\Theta)_2(C_3H_4)H_2(NH_4)H + Cu\Theta + NH_3$.

Die Auffindung des Disulphopropylphycits bestätigt die von Carius aufgestellte *Constitution des Propylphycits*. Die Disulphopropylphycitsäure steht zum Propylphycite in derselben Beziehung, wie die äthylschweflige Säure zum Aethylalkohol; sie enthält so viel ersetzbare Wasserstoffatome als Schwefelatome und ist $\Theta_6\left\{\begin{matrix}(S\Theta_2)_2\\ C_3H_4\\ H_2.H_2\end{matrix}\right.$. — Die Beziehung des Glycerins zu den in Rede stehenden Körpern zeigen folgende Formeln:



Glycerin — Dichlorhydrin — Propylphycit — Bromdichlorhydrin — Disulphopropylphycit — Allylenchlorid (Tetrachlorglycid).

Verf. nimmt im Glycerin blos zwei Hydroxylgruppen an, da blos zwei solche durch Chlor ersetzt werden. In der mittleren aus Θ und H bestehenden Gruppe kann H so substituirt werden, dass die Lage des Θ unverändert bleibt.

Pfeffer und Fittig erhielten aus dem Tetrachlorid, $C_3H_4Cl_4$, durch Behandeln mit alkoholischer Lösung von Kaliumsulphhydrat einen rothen dickflüssigen, heftig riechenden und mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper, der neben Schwefel auch (40,55 p. c.) Chlor enthielt. Eine gleiche Substanz erhielt Verf. bei der Darstellung von Disulphophycit aus rohem Bromdichlorhydrin. Seine alkoholische Lösung gab mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weisslichen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Alkohol und Wasser 17,60 p. c. S und 53,01 Hg enthielt. Die Formel $S_2Cl_2(C_3H_4)Hg$ verlangt 17,07 S und 53,35 Hg. Dieses chlorhaltige Mercaptan löst leicht Schwefel auf und ist schwer von ihm zu trennen.

Der *Propylphycittriäthyläther* erleidet beim Mischen mit Wasser eine bedeutende Contraction. Bringt man einen Tropfen davon auf Wasser von 16,5°, so trübt er sich und sinkt dann rasch unter. Verf. hat die Ausdehnung des Aethers bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Sie beträgt für je 1° Ꞓ

zwischen		zwischen	
0° und 16,5° =	0,000963	52,5° und 64,0° =	0,001099
16,5° und 28,5° =	0,000965	64,1° und 74,5° =	0,001131
28,5° und 38,4° =	0,000966	74,5° und 84,0° =	0,001295
38,4° und 52,5° =	0,001044	0° und 84,0° =	0,001129.

Dichte bei 16,5° gef. 0,96051, bei 0° ber. 0,9760.

Durch Einwirkung von Cyankalium oder Cyansilber auf Bromdichlorhydrin in alkoholiscer Lösung entstehen äusserst heftig riechende *Cyanverbindungen*, die aber nicht frei von Chlor und Brom, überhaupt nicht isolirt erhalten wurden. Die sich von ihnen ableitenden Säuren würden sich an die Fruchtsäuren anschliessen.

Bei der Darstellung des Bromhydrins mit *wasserhaltigem* Brom wurde stets eine nicht krystallisirende, in Wasser unlösliche und nach Elaylchlorür riechende Verbindung erhalten, aus welcher jedoch eine bestimmte Substanz nicht dargestellt werden konnte.

Sie wurde aus der alkohol. Lösung wiederholt durch Wasser gefällt und dann über Schwefelsäure getrocknet; sie lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Ꞓ}_{18}H_{18}Br_6Cl_6\Theta_4$ (gef. 16,64 p. c. Ꞓ und 1,89 H, 17,07 Ꞓ und 1,93 H, 74,04 und 73,67 Br und Bl; ber. 16,75 Ꞓ, 1,93 H, 74,42 Br und Cl). Die Substanz ist aber jedenfalls ein Gemenge, und zwar aus einem sich an das Aethylenbromür anschliessenden und einem zum Propylphycit in Beziehung stehenden Körper. Wird sie nämlich in verdünnter alkoholischer Lösung in der Wärme mit Barythydrat behandelt, so entsteht oxalsaures und kohlensaures Barium sowie eine alkalische Bariumverbindung, die sich wie eine Lösung von Baryt in Propylphycit verhält. Andere Producte konnten nicht nachgewiesen werden.

Bei der Darstellung des Dichlorhydrins, $\text{Ꞓ}_3H_6\Theta Cl_2$, aus Glycerin durch die Einwirkung von Chlorschwefel tritt noch eine dickflüssige, Chlor und Schwefel enthaltende Substanz auf, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist, und sich dadurch auszeichnet, dass sie, neben einer geringen Menge süss schmeckender Flüssigkeit fortwährend schweflige Säure und Schwefel ausscheidet, selbst über Schwefelsäure, am meisten aber unter Wasser und an feuchter Luft.

Die durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser und Ausfällen mit verdünntem Alkohol gereinigte Substanz wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und gab 26,12 p. c Ꞓ, 6,12 H, 26,33 und 22,32 S, 24,37 und 25,99 Cl. Die Formel $\text{Ꞓ}_6H_{12}S_2\Theta_4Cl_2$ verlangt 25,5 Ꞓ, 4,2 H, 22,6 S und 25,1 Cl; die Formel $\text{Ꞓ}_6H_{10}S_2\Theta_4Cl_2$ dagegen 25,6 Ꞓ, 3,5 H, 22,7 S und 25,25 Cl. — Alkoholisches oder wässriges Kalihydrat zersetzt die Substanz nicht vollkommen. Aber schon bei gelindem Erwärmen derselben mit Natriumalkoholat entwickelt sich Chloräthyl und Aethyläther und scheidet sich schwefligsaures Natrium ab, während der Alkohol ein heftig riechendes Glycerin-Mercaptan gelöst enthält. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser und Aether geschüttelt und der Rückstand in Alkohol gelöst. Die Lösung enthielt eine organische Chlorverbindung und gab mit Quecksilberchlorid einen weisslichen amorphen Niederschlag mit 61,73 p. c. Hg und 8,81 S. Die Formel $\Theta SCl(\text{Ꞓ}_3H_5)Hg$ verlangt 61,63 p. c. Hg.

Danach könnte der ursprünglich aus Glycerin erhaltene Körper ein Gemenge oder eine Verbindung gleicher Moleküle $\Theta_2Cl.(S\Theta).(\text{Ꞓ}_3H_5)$ und $\Theta SCl(\text{Ꞓ}_3H_5)H_2$ gewesen sein, vielleicht auch die Constitution eines gechlorten Unterschwefligsäure-Aethers $\Theta_3Cl_2(S_2\Theta)(\text{Ꞓ}_3H_5)_2$ besitzen. Nach der ersten Auffassung würde er sich mit Natriumalkoholat so zersetzen, dass aus dem gechlorten schwefligsauren Glycerin schwefligsaures Natrium, Chloräthyl und Glycerindiäthyläther entstünde, während das vorhandene Mercaptan unverändert bliebe. Die Entstehung der Substanz entspricht übrigens ganz den von Carius gemachten Erfahrungen über die Einwirkung des Chlorschwefels auf Aethylalkohol, wo neben schwefligsaurem Aethyl noch Aethylmercaptan auftrat. (*Ann. Chem. Pharm.*, *CL. 28.*)

———

Untersuchung des Sandelholzes,

von

H. Weidel.

Verf. schlug ein von dem seiner Vorgänger verschiedenes Verfahren ein und gelangte dabei zu neuen Resultaten; zunächst fand er einen farblosen Körper auf, den er *Santal* nennt.

Gemahlenes Sandelholz wurde mit Wasser ausgekocht, dem etwas Kalihydrat zugesetzt war, die tiefrothe Flüssigkeit abgeseiht und mit Salzsäure gefällt. Der voluminöse ziegelrothe Niederschlag wurde durch Decantiren gewaschen, abgepresst, getrocknet und zerrieben und mit kaltem Aether ausgezogen. Der Rückstand, welchen die dunkelfeuerrothe Lösung hinterliess, wurde mit Alkohol verdünnt der Verdunstung überlassen. Nach 1—2 Tagen fanden sich am Boden Krystalle, die nach dem Abspülen mit verdünntem Weingeiste farblos waren; sie wurden mit kaltem Weingeiste gewaschen und wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Derselbe löst sich selbst in siedendem Alkohol nur allmälig und fällt aus der gelblichen Lösung fast sogleich wieder in viereckigen hübsch irisirenden Blättchen heraus. Verdünnt man die siedende alkoholische Lösung soweit mit Wasser, als es ohne bleibende Trübung angeht, so erreichen die Blätter und Tafeln eine ziemliche Grösse und erinnern im Aussehen an Benzoësäure. Sie haben auch nach dem Trocknen einen grossen Glanz, sind geruch- und geschmacklos, lösen sich weder in kaltem noch in heissem Wasser, wenig in kaltem Alkohol, nach dem Krystallisiren auch schwer in Aether. Sie lösen sich nicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Der chemische Charakter des Santals ist nicht scharf ausgesprochen und bestimmte Verbindungen liessen sich nicht aus ihm darstellen. Nur verdünnte Lösungen ätzender Alkalien lösen es leicht; diese Lösungen sind Anfangs lichtgelb, werden an der Luft jedoch schnell roth, dann grün und endlich missfarbig. Aetzammoniak löst nur wenig, Kalk, Baryt und kohlensaures Natron fast gar nichts. Mit ausgekochtem Wasser und einer Spur reiner Aetzlauge bereitete Lösungen geben mit Chlorcalcium oder Chlorbarium Niederschläge, die Anfangs farblos sind, sich aber überaus schnell färben und verändern. Hieraus ergiebt sich, dass das Santal die Natur einer schwachen Säure besitzt, etwa wie die Pyrogallussäure. Eine alkoholische Lösung des Santals reagirt neutral und färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelroth. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit citronengelber Farbe; Zusatz von Braunstein färbt sie braun. Salpetersäure giebt eine olivenfarbige Lösung, aus der Wasser schmutzig gelbe Flocken fällt. Bei 100—110° verliert es Wasser, wird glanzlos und erhält einen Stich ins Schwefelgelbe. Die trockene Substanz gab 63,99—64,47 p. c. C und 4,00—4,36 H; ber. nach $C_8H_6O_3$ 64,0 p. c. C und 4,0 H; gef. 5,2 H_2O; ber. nach $^1/_2$ H_2O 5,3. Mit Brom giebt es kleine, in Alkohol schwer lösliche, krümlige, körnige Krystalle; die Verbindung ist wahrscheinlich ein Dibromsubstitut. Beim Schmelzen mit Kali (bis die wässrige Lösung der Schmelze die rothe Farbenreaction nicht mehr giebt) liefert es *Protokatechusäure* (gef. 55,06 p. c. C und 4,02 H, ber. 54,55 C und 3,89 H; gef. 10,62 H_2O, ber. 10,55). Diese Säure scheint neben Kohlensäure das einzige wesentliche Zersetzungsproduct zu sein:

$$C_8H_6O_3 + 3\,O = C_7H_6O_4 + CO_2.$$

Das Santal hat dieselbe Zusammensetzung, wie das Piperonal (*C.-Bl. 1869. 466*), das jedenfalls, wie auch die Piperylsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat gleichfalls Protokatechusäure geben wird da sie Strecker als hauptsächliches Zersetzungsproduct aus der Piperinsäure, der Muttersubstanz jener, erhielt. Piperonal und Santal sind also sehr nahe Verwandte. Fittig und Mielck betrachten das Piperonal als eine chinonähnliche Verbindung

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)'' \\ CH_2.CH\Theta\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad C_6H_3\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)'' \\ CH_3 \\ CH\Theta\end{matrix}\right.$$

Sind nun Piperonal und Santal isomer, so käme letzterem die Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C\Theta H \\ C\Theta H\Theta\end{matrix}\right.$ zu, wonach es einer der Aldehyde der Phtalsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C\Theta H\Theta \\ C\Theta H\Theta\end{matrix}\right.$, wäre. Es würde sich dann auch seine Umwandlung in Protokatechusäure, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}C\Theta H\Theta \\ (H\Theta)_2\end{matrix}\right.$, leicht ergeben. Allein es ist Verf. weder gelungen, Santal, das jedoch nur in geringen Mengen zur Verfügung stand, zu Phtalsäure zu oxydiren, noch die Phtalsäure in Protokatechusäure umzuwandeln. Das Pfund Sandelholz lieferte etwa 1,5 Grm. Santal.

Ferner entzog Aether dem Holze einen krystallinischen Farbstoff.

Die immer dicker und dunkler werdenden Mutterlaugen des Santals geben bei weiterem Stehen neue Mengen Santal, allein es wurde nie beobachtet, dass aus diesen ersten Auszügen auch das rothe Santalin Meier's krystallisirt. Setzt man aber das Ausziehen des Holzes mit Aether fort, so erhält man Auszüge, aus denen sich ein zinnoberrothes Pulver absetzt, welches nach dem Abspülen mit Weingeist krystallinische Structur zeigte, und nach der mikroskopischen Untersuchung kein Santal mehr beigemengt enthielt. Die Ausbeute davon ist noch geringer, als die an Santal.

Die Substanz ist prächtig feurig roth und zeigt einen grünen metallischen Reflex. Löst sich selbst in heissem Weingeiste schwer mit feuerrother Farbe, und Wasser schlägt es wieder in rothen amorphen Flocken nieder; bei freiwilligem Verdunsten trocknen die Lösungen carthaminartig ein. Aether löst sehr wenig, selbst siedendes Wasser gar nichts, Alkalien und Ammoniak mit purpurrother Farbe; die ammonikkalische Lösung wird durch Chlorbarium und Chlorcalcium violetroth gefällt. In Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelbrother Farbe und wird durch Wasser fast vollständig wieder in dunkelrothen Flocken gefällt; gegen Essigsäure verhält sie sich ähnlich. Mit dem rothen Santalin oder der Santalsäure von Meier scheint sie nicht ganz identisch zu sein.

Das Santalin soll sich in Weingeist leicht mit blutrother Farbe lösen. Auch thut weder Meier, noch Weyermann und Häffely des schönen metallischen Reflexes Erwähnung, der Verf.'s Substanz, namentlich in ausgetrockneten Lösungen, eigenthümlich ist.

Aber wahrscheinlich steht sie doch in einfacher Beziehung zu dem Santalin, wie sich aus den Analysen berechnen lässt, insofern sich die Resultate der früheren Forscher recht wohl mit der vom Verf. aufgestellten Formel $C_{14}H_{12}\Theta_4$ vereinigen lassen.

Berechnet		Gefunden	
$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}\Theta_4 \\ C_{14}H_{12}\Theta_4\end{matrix}\right\} H_2\Theta$		Weyermann und Häffely	
C	66,4	C 65,8	65,9
H	5,1	H 5,2	5,2
$C_{14}H_{12}\Theta_4$		Verf.	
C	68,6	C 68,81	68,64
H	4,9	H 4,95	5,10
$C_{14}H_{11}Ba\Theta_4$		Weyermann und Häftely	
C	53,9	C 53,7	53,2
H	3,5	H 3,5	4,6
Ba	21,9	Ba 20,5	20,5
$C_{14}H_{11}Pb\Theta_4 + PbH\Theta$		Weyermann und Häffely	
C	35,98	C 37,0	35,3
H	2,57	H 2,8	2,8
Pb	44,3	Pb 41,5	41,7

Weyermann und Häffely geben dem Santalin die Formel $C_{15}H_{14}\Theta_5$ (ber. 65,7 C und 5,1 H).

Nach der Formel $C_{14}H_{12}O_4$ unterschiede sich die Substanz vom Alizarin, $C_{14}H_8O_4$, durch einen höheren Wasserstoffgehalt, und in der That erinnern die Reactionen des Santalins etwas an das Alizarin.

Das rothe *Harz*, welches bei dieser Behandlung des Sandelholzes die Hauptmasse ausmacht, scheint Santalin noch in bedeutender Menge zu enthalten.

Es ist spröde, zerreiblich, zeigt einen grünen metallischen Glanz und ist im Aussehen der käuflichen Rosolsäure ähnlich. Es löst sich in Schwefelsäure und die Lösung giebt mit Wasser einen Niederschlag, welcher dem aus reiner Substanz sehr ähnlich ist. In der Zusammensetzung kommt das Harz dem Santalin nahe; in dem mit Kalihydrat bereiteten Extracte fand BOLLEY 64,26 p. c. C und 5,27 H, 64,65 C und 4,88 H; im weingeistigen Extracte 65,28—67,16 C und 5,43—6,02 H. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gab zerriebenes Sandelharz eine kleine Menge eines öligen Destillats, in welchem sich jedoch kein Anthracen auffinden liess; der grösste Theil der Zersetzungsproducte bestand aus uncondensirbaren weissen Dämpfen; Alizarin giebt bekanntlich unter gleichen Umständen Anthracen. — Die dunkelrothe Lösung des Harzes in verdünnten Alkalien wird beim Behandeln mit Natriumamalgam strohgelb, verharzt sich aber wieder mit der grössten Leichtigkeit.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Harz *Resorcin* und *Brenzkatechin*, letzteres jedenfalls als Zersetzungsproduct der Protokatechusäure. (Im Resorcin gef. 64,86 p. c. C und 5,63 H, im Brenzkatechin gef. 65,25 p. c. C und 5,72 H; ber. nach $C_6H_6O_2$ 65,45 C und 5,45 H.)

Dass das Santal zu der Santalsäure oder dem Santalin in einer genetischen Beziehung steht, wird durch die Leichtigkeit, mit der es sich in alkalischer Lösung zu einem rothen Körper oxydirt, sehr wahrscheinlich. (*Wiener Sitzungsber.*, *LX. 388.*)

Analytische Beiträge,

von

WOLCOTT GIBBS.

Fällung des Kupfers und Nickels durch kohlensaure Alkalien. Nach H. ROSE wird das Kupfer durch die kohlensauren Alkalien nicht so vollständig gefällt, wie durch die ätzenden Alkalien; Verf. dagegen hat gefunden, dass die Fällung des Kupfers, wenn es als schwefelsaures oder salpetersaures Salz oder als Chlorid vorhanden ist, vollständig erfolgt, wenn die Lösungen verdünnt sind und mit einander gekocht werden.

Die Kupferlösung darf nicht mehr als 1 Grm im Liter enthalten; das Kochen mit etwas überschüssigem Carbonat soll etwa eine halbe Stunde dauern. Die Flüssigkeit stösst nicht, das blaugrüne Carbonat wird bald dunkelbraun und feinkörnig und lässt sich sehr leicht auswaschen. Nach dem Waschen glüht man es in einer Wasserstoffatmosphäre; es ist frei von Alkali. Von aufgelöstem metallischen Kupfer wurden 99,65—100,09 p. c. wiedergefunden. Das Filtrat ist ganz frei von Kupfer, wenn genau gearbeitet wurde. Das geglühte Kupfer befindet sich in so feinvertheiltem Zustande, dass man sich beim Glühen vor Verlusten in Acht zu nehmen hat. Meist bleibt etwas Niederschlag an der Wand des Gefässes haften, in welchem man gekocht hat; man muss es wieder lösen und noch einmal fällen, aber dabei einen grossen Ueberschuss von Carbonat vermeiden, weil das Kupfer sonst beim Kochen nicht vollständig gefällt wird.

Das Nickel kann ganz in derselben Weise gefällt werden. Das grüne basisch kohlensaure Salz lässt sich viel leichter auswaschen, als das mit kaustischem Alkali gefällte. Man glüht es und wägt es als Oxyd. In $NiSO_4$ gef. 37,79 und 37,64 p. c. (ber. 37,69).

Kobalt kann nur durch sehr langes Kochen durch kohlensaure Alkalien vollständig gefällt werden, und dieses Verfahren empfiehlt sich nicht für die quantitative Bestimmung. Dagegen ist die Methode von POPP (*Ztschr. anal. Ch.*) befriedigend.

Kobalt und Nickel können auch aus neutralen Lösungen ihrer schwefelsauren,

salpetersauren oder salzsauren Salze gefällt werden, wenn man zu der concentrirten Lösung erst Oxalsäure im Ueberschusse und dann viel starken Alkohol hinzusetzt.

Nach mehrstündigem Stehen ist das Filtrat völlig frei von Metall, die Niederschläge lassen sich leicht auswaschen, doch lässt sich die Methode nur selten anwenden, da sie bei Gegenwart von Ammonium- und Alkalisalzen ganz versagt. Auch ist der Niederschlag so fein vertheilt, dass er sich fast nicht ohne Verlust glühen lässt.

Auch die Oxyde des Kupfers, Cadmiums, Zinks und Mangans, sowie Magnesia werden aus dem schwefelsauren Salze vollständig durch Oxalsäure und Alkohol gefällt, aber nicht in Gegenwart von Alkalien. Dasselbe gilt vom salpetersauren Quecksilberoxydul und Oxyd. Den Gehalt des Niederschlages an Oxalsäure wird man wohl am Besten mit übermangansaurem Kali bestimmen.

Eine vom Verf. früher gemachte Angabe, dass sich nämlich Kobaltsulphid und Nickelsulphid, wenn sie aus ihren siedenden Lösungen durch Schwefelnatrium gefällt sind, auf dem Filter ohne Oxydation auswaschen lässt, hat sich deshalb nicht benutzen lassen, weil das Schwefelnatrium nur schwer rein zu erhalten ist. Diese Schwierigkeit lässt sich aber beseitigen, wenn man tetraëdrisches Sulphid $Na_2S + 9aq.$ in Alkohol von 90 p. c. löst und das Filtrat krystallisiren lässt. Nach 2--3maligem Krystallisiren ist das Sulphid rein und kann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet werden; die weisse efflorescirende Masse wird in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. (*Sill. Journ., 2. ser., XLIV. 213.*)

Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat. Zu derselben dient das von Otto entdeckte Mangan-Ammonium-Phosphat $P_2O_5Mn_2(NH_4)_2 + H_2O$.

Die Manganlösung wird mit einem sehr starken Ueberschusse von Natriumphosphat versetzt, der weisse Niederschlag wieder in Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst, zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak gefällt. Der weisse halbgelatinöse Niederschlag wird beim Kochen oder Stehen allmälig krystallinisch und zuletzt vollständig in perlglänzende, blass rosenrothe Schuppen verändert. Am Besten stellt man den Niederschlag in einem Platingefässe dar, in welchem das Phosphat 10—15 Min. gekocht und, nachdem es krystallinisch geworden, noch eine Stunde nahe am Sieden gehalten wird. Dann filtrirt man und wäscht mit heissem Wasser, was sehr leicht von Statten geht; beim Glühen hinterbleibt pyrophosphorsaures Mangan als fast weisses Pulver. In 6 Analysen von $MnSO_4$ wurde gef. 46,63—46,76 MnO, statt 46,67. Aehnliche Resultate gab Magnesiachlorid.

Diese Methode hat vor der gewöhnlichen voraus, dass das Metall in Form einer bestimmten Verbindung gewogen wird, und nicht als Oxyd, von dem man nicht annehmen kann, dass es blos aus Mn_3O_4 besteht. Ammonium- und Alkalisalze stören nicht, aber bei Gegenwart von Erdalkalien muss das Mangan erst als Sulphür oder nach Schiel als Sesquioxydhydrat abgeschieden werden. Das Ammoniakphosphat ist so gut wie unlöslich in siedendem Wasser, in Ammoniak und in Ammoniaksalzlösungen. Das Filtrat ist völlig frei von Mangan. Das Salz ist fast weiss, wird aber auf dem Filter manchmal etwas röther.

Wird es dunkel roth, so ist es nicht vollständig in Ammoniakphosphat übergeführt. Man muss es dann wieder in verdünnter Salzsäure lösen, mehr Natriumphosphat hinzusetzen und mit Ammoniak fällen u. s. w. Doch ist dies selten nöthig.

Die Phosphorsäure kann nach dieser Methode nicht bestimmt werden, weil das Salz nur bei der Digestion mit einem Ueberschusse von Phosphat krystallinisch wird. Bette hat ein Zink-Ammonium-Phosphat beschrieben, das fast unlöslich in Wasser ist, Debray ähnliche Salze des Nickels und Kobalts analysirt, Otto ein entsprechendes Eisensalz dargestellt, Verf. selbst ein Cadmium-Ammoniumsalz, das gleichfalls unlöslich ist, aber alle diese Salze sind mehr oder minder leicht löslich in Ammoniak und in Ammoniumsalzen, so dass sie sich für die Analyse nicht verwenden liessen. (*A. a. O., 216.*)

Ueber das Dijodphenol,

von

H. Hlasiwetz und P. Weselsky.

Es sind drei isomere Monojodphenole bekannt, welche durch Austauschen des Jods gegen Hydroxyl (am besten durch Schmelzen mit Kalihydrat) drei isomere Dihydroxylphenole liefern, nämlich das Orthojodphenol Hydrochinon, das Parajodphenol Resorcin, das Metajodphenol Brenzkatechin (Körner). Von den drei möglichen Dijodphenolen haben Schützenberger und Sengenwald das eine durch Einwirkung von Chlorjod auf Phenol erhalten; es ist das einzige bekannte. Von den Dijodphenolen würde man zu drei isomeren Trihydroxylphenolen gelangen, von denen das eine die Pyrogallussäure, das andere das Phloroglucin sein könnte. Methoden, im Phenol Wasserstoff durch Jod zu ersetzen, giebt es nun vier.

Die Einwirkung von Jod und Jodsäure auf eine alkalische Phenollösung (Kekulé, Körner), die Zersetzung des Schwefelsäure-Diazo- und Paradiazo-Jodbenzols durch siedendes Wasser (Griess, Körner), die Einwirkung von Chlorjod auf Phenol (Schützenberger und Sengenwald) und die Zersetzung der Jodsalicylsäure (Lautemann, Kekulé). Von diesen ist die vortheilhafteste die erste; ihrem Wesen nach lässt sich auch die dritte und vierte Methode auf die erste zurückführen.

Verff. fügen eine fünfte hinzu, nämlich die Einwirkung von Jod auf Phenol bei Gegenwart eines leicht reducirbaren Metalloxyds, dessen Jodür unlöslich ist (Quecksilberoxyd). Die Reaction verläuft nach

$$2C_6H_6O + HgO + J_4 = 2C_6H_5JO + HgJ_2 + H_2O$$

und zwar am besten, wenn die Materialien in den theoretischen Mengen (nur vom Quecksilber wird etwas mehr verbraucht) und bei Gegenwart von Weingeist auf einander einwirken.

Man trägt in die in einem Kolben befindliche Phenollösung Jod und (auf nassem Wege dargestelltes) Quecksilberoxyd unter fortwährendem Schwenken in kleinen Portionen ein; vom Quecksilberoxyd immer nur so viel, dass sich die braune Flüssigkeit wieder entfärbt. Die Reaction verläuft schnell und unter Erwärmen der Flüssigkeit, die man durch Abkühlen etwas ermässigt. Man filtrirt und wäscht den Rückstand mit Weingeist aus.

Nach diesem Verfahren bildet sich besonders leicht Dijodphenol, selbst wenn man die für Monojodphenol berechneten Mengen anwendet. Das Monojodphenol findet sich vornemlich im weingeistigen Filtrate, das Dijodphenol ist bei Jodquecksilber zurückgeblieben und kann ihm auch verdünntes Kalihydrat oder besser kohlensaures Kali entzogen und durch Salzsäure aus dieser Lösung niedergeschlagen werden. Die alkoholische Lösung hinterlässt ein bräunliches Oel von penetrantem anhaftenden Geruche, das man nach Körner reinigen kann. Da es bei seiner Zersetzung mit Kalihydrat vorzugsweise Resorcin (neben etwas Brenzkatechin) liefert, besteht es hauptsächlich aus Parajodphenol.

Man schmilzt so lange, bis eine Probe beim Absättigen keinen Niederschlag mehr giebt; das Brenzkatechin lässt sich vom Resorcin durch Bleizucker trennen. Das zuletzt durch Destillation gereinigte Resorcin gab 65,1 p. c. C und 5,7 H (ber. 65,5 C und 5,5 H). Das Brenzkatechin konnte nur durch qualitative Reactionen nachgewiesen werden.

Dijodphenol erhält man, wenn man die Substanzen in Mengen anwendet, welche folgende Gleichung ausdrückt:

$$2C_6H_6O + J_8 + 2HgO = 2C_6H_4J_2O + 2HgJ_2 + 2H_2O.$$

Ein Theil des Products ist im Alkohol gelöst und bleibt nach dem Verdunsten des Alkohols krystallinisch zurück; ein anderer Theil wird dem Jodquecksilber durch kohlensaures Kali entzogen. Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle werden von der dicken Mutterlauge abgepresst und von mitgelöstem Jodquecksilber gleichfalls durch Pottasche getrennt. Zuletzt krystallisirt man aus verdünntem Weingeiste um.

Es kann vollkommen farblos erhalten werden, hat aber meist einen Stich ins Graue. Die Krystalle aus verdünnter Lösung sind weich, seidenglänzend, verfilzt; sie besitzen einen schwachen, aber haftenden, dem Monojodphenol ähnlichen Geruch und lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, sublimiren, schmelzen bei 150° und werden erst in hoher Temperatur zersetzt. (Gef. 73,4—73,6 p.c. J, ber. 73,4). Es kann stundenlang mit der concentrirtesten wässrigen oder alkoholischen Kalilösung gekocht werden, ohne sich merklich zu zersetzen. Durch Schmelzen mit Kalihydrat aber, bis eine Probe durch Säure nicht mehr gefällt wird, und Extrahiren der abgesättigten Sshmelze mit Aether erhält man eine bedeutende Menge einer dickflüssigen braunen Substanz, die nicht zum Krystallisiren zu bringen war, sicher kein Phloroglucin, aber kleine Mengen Brenzkatechin enthielt neben wenig eines dritten Körpers, der ein secundäres Product zu sein scheint. Pyrogallussäure liess sich nicht nachweisen.

Dibromphenol giebt nach der Untersuchuug von Reim dieselben Resultate. (*Wiener Sitzungsber. LX. 290.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber eine Abänderung der Silberprobe auf nassem Wege; von Stass. Gay-Lussac's Silberprobe ist mit einer Fehlerquelle behaftet, welche von der Löslichkeit des Chlorsilbers innerhalb der Flüssigkeit, in welcher es entstanden ist, herrührt. Der Fehler kann bei gewöhnlicher Temperatur bei einem Flüssigkeitsvolumen von 100 C.-C. gegen ein Tausendel betragen. Unter Beibehaltung der ganzen Einfachheit des von Gay-Lussac angegebenen Verfahrens kann man anstatt des Chlors mit grossem Vortheil Brom zur Fällung des Silbers benutzen. Dadurch werden alle bei der Anwendung des Chlorids oder der Chlorwasserstoffsäure beobachteten Anomalien absolut beseitigt. *(C. r. LXVII. 1107.)*

Ueber eine grüne Kupferfarbe, von Fr. Reindel. Wenn man Kupfervitriol in siedender Lösung mit alkalischen Basen oder Carbonaten behandelt, so entstehen Niederschläge von der Zusammensetzung:

$$7\,CuO.2\,SO_3.7\,HO = \left.\begin{matrix}7\,CuO\\5\,HO\end{matrix}\right\}2\,SO_3.2\,HO^{*}\quad\text{durch KO}$$

$$7\,CuO.2\,SO_3.5\,HO = \left.\begin{matrix}7\,CuO\\5\,HO\end{matrix}\right\}2\,SO_3\quad\text{durch KO}$$

$$6\,CuO.2\,SO_3.5\,HO = \left.\begin{matrix}6\,CuO\\5\,HO\end{matrix}\right\}2\,SO_3\quad\text{- } NH_3$$

$$3\,CuO.2\,SO_3.2\,HO = \left.\begin{matrix}6\,CuO\\4\,HO\end{matrix}\right\}2\,SO_3\quad\text{- }\left\{\begin{matrix}NaO\text{ und}\\NaO.CO_2\end{matrix}\right.$$

Von diesen basischen Sulphaten haben eine wirklisch schöne Farbe nur jene Verbindungen, welche dureh Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak dargestellt werden. Auf sie möchte Verf. Techniker aufmerksam gemacht haben. *(Polyt. Journ., CXC. 397.)*

* Diese 2 HO können bei 250° ausgetrieben werden.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 5. 2. Februar 1870.

Chemisches Central-Blatt.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

* Thomsen, Jul., Thermochemische Untersuchungen. *(Pogg. Ann., CXXXVIII. 497.)*

Ersetzt man im *Bunsen'schen oder Grove'schen Elemente* die Salpetersäure in der Thonzelle durch eine andere Säure oder ein saures Salz, so erleidet dieses nach E. Royer andere Veränderungen, als bei der gewöhnlichen Elektrolyse. Bei Anwendung von Schwefelsäuremonohydrat beschlägt sich das Platin mit citronen- oder orangegelbem Schwefel, und es entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff; saures Kalkphosphat setzt einen starken Niederschlag (basisches Phosphat?) ab und das Platin wird schwarz; Oxalsäure in concentrirter Lösung wird in Ameisensäure (ohne Kohlensäureentwickelung) verwandelt. *(C. r. LXIX. 1374.)*

Isatin und *Isatinsäure* sind nach Kekulé höchst wahrscheinlich der Metareihe angehörige Derivate des Benzols, da sie leicht Anthranilsäure und Salicylsäure geben. Als Trioxindol lässt sich die Isatinsäure nicht wohl auffassen; zu ihrer schrittweisen Reduction müssen drei verschiedene Reductionsmethoden angewandt werden, und sie enthält daher auch wohl den Sauerstoff in drei verschiedenen Weisen gebunden; sie könnte ein Abkömmling der Säure $\text{Є}_6H_5.\text{Є}\Theta.\text{Є}\Theta\Theta H$ sein (α-Toluylsäure, deren beide Wasserstoffatome der Seitenkette durch Sauerstoff ersetzt sind) die sich zur Oxalsäure verhalten würde, wie die Kohlensäure zur Benzoësäure. Isatinsäure wäre dann $\text{Є}_6H_4\begin{cases}\text{Є}\Theta-\text{Є}\Theta\Theta H\\ NH_2\end{cases}$ und Isatin $\text{Є}_6H_4\begin{cases}\text{Є}\Theta=\text{Є}\Theta\\ NH/\end{cases}$. Das Isatin wäre dann dem Carbostyryl, dem Hydrocarbostyryl u. s. w. vergleichbar; es erklärt sich so auch die Bildung von Anthranilsäure durch Oxydation der Isatinsäure und von Anilin bei weitergehender Spaltung. Das Dioxindol ist vielleicht ein Aldehyd, beim Oxindol hat wohl schon directere Bindung des Kohlenstoffs stattgefunden, in noch höherem Grade beim Indol, $\text{Є}_6H_4\begin{cases}\text{Є}\equiv\text{Є}H\\ NH_2\end{cases}$, das so als Metamido-Acetenylbenzol erscheint. Es ist aber bis jetzt nicht gelungen, aus Indol das Phenylacetylen, oder aus Isatinsäure die normale Säure $\text{Є}_6H_5.\text{Є}\Theta.\text{Є}\Theta\Theta H$ oder ihr Oxyderivat zu gewinnen. Kekulé hofft, aus der Nitrobrom-α-Toluylsäure durch Reduction Metamido-α-Toluylsäure und zugleich einen dem Carbostyryl entsprechenden Körper zu gewinnen, der durch Oxydation des Wasserstoffs in der Seitenkette Isatinsäure und Isatin geben sollte. Baeyer's Versuche *(C.-Bl. 1870. 42)* stehen mit diesen Theorien nicht im Widerspruche. *(Ber. ch. Ges. II. 748.)*

* Durch Erhitzen von *Brombenzol und Chloressigäther* mit feinvertheiltem Kupfer auf 180—200° erhielt Th. Zincke den Aether der *α-Toluylsäure* (Phenylessigsäure). Beim Erhitzen von Benzylchlorid und Chloressigsäure oder Chloressigäther mit Kupfer blieb die chlorhaltige Säure ausser Reaction und es entstand aus dem Benzylchlorid ein harzartiger Körper Є_7H_6 (ein polymeres Stilben?) oder ein aromatisch riechendes Oel. *(Ber. ch. Ges., II. 737.)*

Erhitzt man flüssiges Phosgen mit Phenol längere Zeit auf 140—150° und destillirt das Product, so geht nach Th. Kempf eine Flüssigkeit über, die den stechenden, an Chlorkohlensäureäther erinnernden Geruch besitzt, und in der Retorte bleibt kohlensaures Phenol *(C.-Bl. 1870. 2)*. Die Flüssigkeit wird durch Natronlauge, auch stark verdünnte, leicht zersetzt und lässt sich nicht unverändert rectificiren; nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Kupfervitriol giebt sie Salzsäure ab, und enthält dann weniger Chlor, als das chlorkohlensaure Phenol. Sie ist jedoch reich an chlorkohlensaurem Phenol; denn die mit trockenem Ammoniak behandelte Lösung desselben in Aether scheidet Salmiak ab und in Lösung bleibt eine in schönen Blättchen krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung des *carbaminsauren Phenols*, $\text{CO}\begin{cases}H_2N \\ OC_6H_5\end{cases}$. Sie schmilzt bei 141°, löst sich auch in Alkohol und Wasser und krystallisirt leicht aus den Lösungen, giebt beim Eindampfen mit concentrirter Natronlauge reichlich Ammoniak unter Bildung von kohlensaurem Natron und Natriumphenylat und beim Erhitzen mit gesättigtem wässrigen Ammoniak auf 140—150° Phenol und Harnstoff. *(Ber. ch. Ges. II. 740.)*

G. vom Rath hat die *Krystallform* zweier *phenolparasulphosaurer Salze* bestimmt, die von Kekulé dargestellt wurden. Kekulé theilt hierüber mit, dass die Phenolmetasulphosäure entsteht, wenn ein Gemisch von Phenol und Schwefelsäure einige Tage sich selbst überlassen bleibt, die Parasulphosäure in grösserer Menge nur beim Erhitzen des Gemisches. Das Kalisalz der Phenolparasulphosäure, $C_6H_4(OH)SO_3K$, krystallisirt im rhombischen Systeme. Vom Kupfersalze bestehen zwei Formen: das eine, $C_6H_4(OH)SO_3Cu + 3\,H_2O$, krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung oder bei freiwilligem Verdunsten in Sommertemperatur in grünen luftbeständigen Krystallen und wurde von vom Rath früher schon gemessen; das zweite Kupfersalz, mit $5\,H_2O$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten während der kälteren Jahreszeit leicht in grossen blauen Krystallen von der Farbe des Kupfervitriols und verwittert sehr leicht. Krystallsystem triklin. *(Pogg. Ann., CXXXVIII. 550.)*

* Dubrunfaut, Abscheidung des Fruchtzuckers aus dem invertirten Zucker. *(C. r. LXIX. 1366.)*

* J. Personne weist nach, dass das nach Roussin's *(C.-Bl. 1870. 31)* Methode dargestellte *Chloralhydrat* eine Verbindung von Chloral mit Alkohol, $C_4HCl_3O_2, C_4H_6O_2$, eine Art Acetal ist. *(C. r. LXIX. 1363.)* — Kohlmann hat bei der *Darstellung von Chloralhydrat* die Wahrnehmung gemacht, dass das Chlor im Dunkeln (in der Nacht) auf den Alkohol viel schwächer einwirkt, als im Tageslichte. *(N. Repert. f. Pharm., XIX. 35.)*

Selbst sehr geringe Mengen *Alkohol* (0,012 in Wasser) lassen sich nach Lieben noch *nachweisen*, wenn man die Flüssigkeit mit einigen Körnchen Jod und einigen Tropfen Natron- oder Kalilauge (nicht bis zum Kochen) erhitzt; während des Erkaltens scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag von Jodoform ab *(C.-Bl. 1869. 434)*. Auf diese Weise lässt sich in Aether, der mit Wasser gewaschen oder über Natrium destillirt war, noch Alkohol nachweisen. Ganz *alkoholfrei* erhält man *Aether*, wenn man ihn ein oder zweimal mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, die Oxydationsproducte wegwäscht und den Aether rectificirt. Nach dem Genusse von nur 1/4 Liter Wein lässt sich im *Harne* (im ersten Destillate) Alkohol nachweisen. Menschen- wie Thierharn enthält stets eine flüchtige Substanz, deren Gegenwart sich gleichfalls durch die Jodoformreaction erkennen lässt. *(N. Repert. f. Pharm., XIX. 50.)*

Der rohe *Schwefelkohlenstoff* enthält nach S. Cloez Schwefel, Schwefelwasserstoff und eine halbflüssige, sehr unangenehm knoblauchartig riechende Substanz von den Eigenschaften derjenigen, welche Aimé Girard bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Schwefelkohlenstoff erhielt; sie geht zum Theil mit dem Schwefelkohlenstoffe über. Völlig rein erhält man den Schwefelkohlenstoff, wenn man ihn mit 0.005 fein gepulvertem Sublimat 24 Stunden unter häufigem Schütteln in Berührung lässt, dann vom Niederschlage abgiesst und nach Zusatz von 0,02 eines geruchlosen Fettes im Wasserbade bei mässiger Temperatur destillirt. *(C. r. LXIX. 1356.)* — Nach A. Vogel lässt sich *Schwefelkohlenstoff im Leuchtgase* leicht nachweisen, wenn man das von Schwefelwasserstoff befreite Gas über glühende Kupferspäne leitet; es bildet sich Schwefelkupfer; man weist die Schwefelsäure nach, die sich beim Auflösen des Sulphids in Salzsäure bildet. *(Ber. ch. Ges. II. 741.)*

T. L. Phipson hat aus der grünen Schale der Nuss *(Juglans regia)* eine gelbe, in gestreckten Oktaëdern oder Nadeln krystallisirende, in Wasser wenig, besser in Alkohol und Benzol lösliche Substanz gewonnen *(Regianin)*, die sich in wenig Stunden in eine schwarze amorphe Säure, *Regiansäure*, $C_8H_6O_7$, verwandelt; sie bildet mit Alkalien lösliche, prachtvoll purpurfarbene Salze, mit Bleioxyd ein unlösliches, braunviolettes Salz, PbO, $C_8H_6O_7$ (bei 120°) und ist im Juglandin enthalten. Bei anhaltendem Kochen der wässrigen oder alkoholischen Lösung des Regianins mit Salzsäure scheidet sich die Regiansäure ziemlich rein als sehr dichter schwarzer Niederschlag ab. — Eine andere Substanz, *Nucitannin*, ist im Episperma der Nuss enthalten, verleiht dieser Haut den unangenehmen Geschmack und

kann ihr durch Wasser oder Alkohol entzogen werden. Sie ist den Gerbstoffen verwandt und Mineralsäuren zerlegen sie in Zucker, Essigsäure und eine neue Säure, *Rothsäure* (ac. rothique), $C_{28}H_{12}O_{14}$, die sich leicht in Alkohol und Ammoniak löst, wenig in kaltem Wasser; mit den Alkalien bildet sie dunkelrothe Salze, mit Blei ein braunes amorphes Salz, $2\,PbO, C_{28}H_{12}O_{14}$. — Die grüne Schale der Nuss absorbirt den Sauerstoff so lebhaft, dass man mit ihr die Analyse der Luft ausführen kann, wie mit Pyrogallussäure; bei Gegenwart von Alkali absorbirt sie den Sauerstoff viel schneller, als Phosphor. *(C. r. LXIX. 1372.)*

* H. Höhn hat aus den *Blüthen von Euphorbia Cyparissias* eine krystallisirende gelbe Substanz gewonnen, $C_{40}H_{18}O_{22}$ oder $C_{40}H_{20}O_{24}$, die mit Metallsalzen Verbindungen eingeht ($3\,CuO, C_{40}H_{19}O_{23}$ und $3\,PbO, C_{42}H_{19}O_{19}$), kein Glykosid ist und beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure giebt. Verf. nennt die Substanz *Luteinsäure*. *(Arch. Pharm., CXC. 218.)*

* Dehérain, P. P., Metamorphose und Wanderungen der Bestandtheile der Pflanzen in denselben. *(C. r. LXIX. 1369.)* — * Pierre, Is., Ueber die Gegenwart von Kali und Natron in verschiedenen Pflanzentheilen. *(A. a. O. 1337.)*

* Versuche von K. Voit und F. Hofmann haben ergeben, dass der Mensch und der Hund mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Kalilauge behandelte Rohfaser nicht verdaut. *(N. Repert. f. Pharm., XIX. 12.)*

P. Guyot hat sich überzeugt, dass die *Rosolsäure* nicht giftig ist. *(C. r. LXIX. 1383.)*

Um die *arsenige Säure und Arsensäure im Fuchsin* quantitativ zu *bestimmen*, giebt Rieckher folgendes Verfahren an. Von der Substanz werden 1—2 Grm. mit Schwefelsäure und Kochsalz in der Weise destillirt, dass der Schnabel der Retorte in das vorgelegte Wasser taucht und die übergegangene arsenige Säure mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die in der Retorte rückständige Arsensäure wurde mit schwefliger Säure reducirt. mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oder mit Salpetersäure oxydirt und die Arsensäure als Ammoniak-Magnesiasalz gewogen. *(N. Jahrb. d. Pharm., XXXII. 257.)*

G. C. Wittstein zeigt, dass *Antimonsäure* durch Schwefelwasserstoff als Pentasulphid, und nicht als Trisulphid gefällt wird; dasselbe ist, wie das durch Fällen erhaltene Trisulphid, wasserfrei. Bei der Behandlung von Fünffach-Schwefelantimon mit mässig concentrirter Salzsäure wird ein Theil in $SbCl_3$, ein anderer in $SbCl_5$ übergeführt. *(Arch. Pharm., CXC. 214.)*

Nach Aug. Vogel hält sich *Schwefelwasserstoffwasser* länger im Dunkeln, als im Lichte, unter Wasserverschluss besser, als bei blossem Verschluss mit einem Korke. *(N. Repert. f. Pharm., XIX. 10.)*

* R. Schneider hat eine Reihe neuer *Schwefelsalze* dargestellt, welche, wie früher beschriebene, nach dem allgemeinen Schema XS, XS, XS, XS} ZS_2 zusammengesetzt sind, worin X eine zweiwerthige Gruppe oder ein zweiwerthiges Element bedeutet. Es sind dies das Kaliumplatin-Sulphoplatinat, K_2S, PtS, PtS, PtS} PtS_2 (durch Schmelzen von 1—2 Th. Platinschwamm mit 6 Th. trockenem kohlensauren Kalium und 6 Th. Schwefel in unlöslichen Krystallen erhalten), Natriumplatin-Sulphoplatinat, Kaliumplatin-Sulphostannat, K_2S, PtS, PtS, PtS}SnS_2 (durch Schmelzen von Platinschwamm, Zinnsulphid, kohlensaurem Kalium und Schwefel erhalten), Natriumplatin-Sulphostannat, Dinatriumplatin-Sulphoplatinat, Na_2S, Na_2S, PtS, PtS} PtS_2, Silberplatin-Sulphoplatinat, Thalliumplatin-Sulphoplatinat (beide in der Zusammensetzung dem Dinatriumsalze entsprechend). *(Pogg. Ann., CXXXVIII. 604.)*

* Hunt, T. Sterry, Studien über das Kupfer. *(C. r. LXIX. 1357.)* — * Schaer, Ed., Ueber verschiedene Reactionen der Kupferoxydsalze bei Gegenwart von Cyanverbindungen. *(Ber. ch. Ges. II. 730.)*

Biltz, E., Prüfung des Natr. bicarbonic. auf einem Gehalt an einfach kohlensaurem Natron. *(Arch. Pharm., CXC. 193.)*

Um Aufschluss über die Gruppirung der Elemente in den Mineralien zu erlangen, hat A. Terreil 10proc. Lösung von Einfach-Schwefelalkalien auf die natürlichen Sulphide etc. einwirken lassen und durch Sättigen der Lösung mit Säure das in Lösung gegangene Sulphid gefällt. Die natürlichen Sulphide, deren Metalle als Sulphide in den Alkalien löslich sind, lösten sich vollständig; man kann hierauf eine Methode der Analyse (namentlich für die Antimonmetalle) gründen. Schwefelmolybdän und Schwefelzinn lösten sich nicht, Realgar hinterliess ein schwarzbraunes Subsulphür. Schwefeleisen und Schwefelnickel lösten sich gleichfalls, aber äusserst langsam, die Eisenverbindung mit dunkelgrüner, die Nickelverbindung mit brauner Farbe; der Magnetkies löst sich leichter, als der Speerkies, der Schwefelkies nicht. — Die binären Verbindungen des Arsens oder Antimons mit Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Antimon, Silber u. s. w. werden nicht angegriffen, ebenso die (ternären) Arseniosulphüre und Antimoniosulphüre (Misspickel, Nickelglanz, Fahlerz, Bourtonit, Boulangerit u. s. w.). Dagegen werden angegriffen alle wahren Sulphosalze, in welchen die Arsen- und Antimonsulphide gewöhnlich die Rolle von Sulphosäuren spielen,

so die Blei-Antimonsulphide (Plagionit, Zinkonit, Jamesonit), Eisen-Antimonsulphid (Berthierit), Silber-Antimonsulphid (Rothgiltigerz), Silber-Arsensulphid (Proustit); bei diesen wird das Schwefel-Arsen und Antimon gelöst und bleibt das basische Sulphid zurück (vorzügliche Trennungsmethode); beim Berthierit geht das Schwefeleisen mit in Lösung. — Blei- und Gold*tellurid* werden nicht angegriffen, das Wismuthtellurid giebt sein Tellur langsam an das Schwefelnatrium ab. — Das Blei- und Silber*selenür* geben das Selen gleichfalls langsam ab. — Die Mineralien, welche Arsen, Antimon, Molybdän, Wolfram, Vanadium als Oxyd, und namentlich als Säure enthalten, werden leicht zersetzt; das Schwefelnatrium löst die Metalle; das Zinnoxyd, der Wolfram und Scheelit machen eine Ausnahme. Auch sind die mit den molybdänsauren, wolframsauren und vanadinsauren Salzen erhaltenen Lösungen farblos, während die mit Säuren aus ihnen gefällten braunen Sulphide nur gefärbte Lösungen geben. Verf. zählt zum Schlusse alle die Mineralien auf, welche von dem Schwefelnatrium angegriffen und nicht angegriffen werden. *(C. r. LXIX. 1360.)*

Mineralogische Mittheilungen von G. vom Rath. 1) Krystallographische Bestimmungen von Humitkrystallen des zweiten Typus vom Vesuv. — 2) In einem Auswürfling von Laach fand sich ein neues, im rhombischen Systeme krystallisirtes Mineral, *Amblystegit*. Es ist nicht spaltbar, Bruch muschelig; durchscheinend; demantähnlicher Glasglanz. Alle Flächen trefflich eben und glänzend. Braun bis röthlich braun, Strich grau, mit einem Stiche ins Grüne. Härte beinahe gleich Quarz. Schmilzt vor dem Löthrohre schwer, ohne Schäumung zu einem schwarzen Glase und unterscheidet sich dadurch von dem unschmelzbaren Olivin und Humit. Nach der Entfernung von beigemengtem Magneteisen durch den Magneten aus dem Pulver Dichte 3,454—3,479 (bei 20,5°). Das in Salzsäure unlösliche Mineral wurde mit Soda aufgeschlossen. Gef. 49,8 p. c. Kieselsäure, 25,6 Eisenoxydul, 17,7 Magnesia, 0,15 Kalk, 5,05 Thonerde. Formel $16 \left.\begin{matrix}(Mg,Fe)\\Si\end{matrix}\right\} O_8 + Al_2O_3$. — 3) Einige vielfache Zwillinge des Feldspaths. — 4) Ueber den Meteoriten von Girgenti. *(Pogg. Ann., CXXXVIII. 515.)*

Als *Asteroit* bezeichnet L. J. Igelström eine neue, im Magneteisenerze vorkommende Pyroxenart aus den Eisengruben Nordmark in Wermland. Sternartige, breitstrahlige Gruppen, aschgrau oder seidenglänzend silberweiss, undurchsichtig, an der Luft broncefarbig anlaufend. Schmilzt vor dem Löthrohre zu einem schwarzen, nicht magnetischen Gerippe; giebt mit Flüssen die Reactionen von Eisen und Mangan; wird von Säuren nur wenig angegriffen. Härte und Blätterdurchgänge scheinen dieselben zu sein, wie beim Malakolith. Gef. 48,48 p. c. Kieselsäure, 22,24 Eisenoxydul, 4,12 Manganoxydul, 17,00 Kalk, 4,18 Magnesia, 2,83 Glühverlust (Wasser); andere Proben gaben keinen Glühverlust; derselbe scheint Folge einer beginnenden Verwitterung zu sein. Das Mineral ist ein Disilicat und zwar ein Mangan-Eisen-Kalk-Pyroxen, der dem Jeffersonit am nächsten steht, gleichwie der Hudsonit und Hedenbergit. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg., XXIX. 8.)*

Feil giebt an, nach einem neuen (nicht beschriebenen) Verfahren Flintglas in Massen von 25—35 Kgrm. völlig rein und homogen erhalten zu haben. Ebenso stellte er verschiedene Edelsteine (Smaragde, Saphire, weisse und farbige Spinelle und einen violet-blauen Stein) dar. *(C. r. LXIX. 1342.)* — Auch M. A. Gaudin berichtet über Darstellung von Edelsteinen. Steine, die blos Thonerde als Basis enthalten, konnte Gaudin noch nicht darstellen, weil sie sich ausserordentlich leicht entglasen. Die Thonerde schmilzt erst in sehr hoher Temperatur, wird dann aber nicht erst teigig, sondern sofort flüssig wie Wasser, kommt unter Funkensprühen ins Sieden und verdampft so schnell wie Kampher. Um sie strengflüssig zu machen, muss man soviel Kieselsäure zusetzen, dass sie nicht krystallisirt; die Verbindung ist aber dann nicht sehr hart und wird beim Erkalten trüb. Erhitzt man vor dem Knallgasgebläse auf Kohle, so lässt sich dieser Uebelstand zwar vermeiden, allein das Product schliesst dann Blasen ein, und die Farben fallen anders aus, als im Tiegel. Gold-, Silber-, Palladiumverbindungen werden reducirt, Mangan und Nickel geben eine orangegelbe Färbung, Chrom in der Reductionsflamme grünlich himmelblau, in der Oxydationsflamme rauchig dunkelgrün *(A. a. O. 1342.)*

Albolith oder *Magnesia-Cäment* stellt W. Riemann dar aus gebranntem und fein gemahlenen Magnesit, dem die entsprechende Menge Kieselsäure zugemengt wird. Mit Wasser angerührt, lässt sich das Pulver ähnlich wie Gyps, zu Ornamenten verarbeiten, kann aber nicht mit dem Gypse concurriren. Dagegen gesteht es mit wässrigen Lösungen von Chloriden, z. B. Chlormagnesium, längstens in 6 Stunden, zu einer harten Masse; wenn sie so hart geworden ist, dass sie noch Nägeleindrücke annimmt, erwärmt sie sich; Platten von 1 Quadratfuss und 1 Zoll Stärke werden über 100° warm. *(Breslauer Gewerbeztg.; Polyt. C.-Bl. 1869. 1657.)*

Gypshaltiges Wasser lässt sich leicht vollständig vom Gypse befreien, wenn man es nach H. Reinsch unter häufigem Umrühren 24 Stunden mit kohlensaurem Baryt (½ Pfd. Witherit auf den Eimer) stehen lässt. *(N. Jahrb. f. Pharm., XXXII. 283.)*

Ellershausen, Darstellung von Schmiedeeisen. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 16.)*

Um *auf Eisen einen dauerhaften glänzenden schwarzen Ueberzug* zu erzeugen, tropft Weisskopf concentrirte Schwefelsäure so lange in Terpentinöl, bis der syrupartige Niederschlag nicht mehr zunimmt, wäscht diesen säurefrei, trägt ihn, wenn nöthig, nach dem Verdünnen mit Terpentinöl, auf das Eisen auf, brennt darauf ab und reibt das Eisen mit Leinöl ab. *(D. Ill. Gewerbeztg.; Fortschritt XXI. 23)*

Roth auf Wolle mit Lac-dye. Gepulverter Lac-dye wird mit Schwefelsäure zu einer gleichförmigen Masse angerührt und einen Tag stehen gelassen. Auf 10 Pfd. Wolle nimmt man 1 Pfd. Weinstein, $^{2}/_{3}$ Pfd. salpetersaures Zinn und 21 Loth Lac-dye-Lösung, kocht die Wolle in dem Bade $^{3}/_{4}$ Stunde, spült und trocknet. *(Musterztg. f. Färb., 1869. No. 17; (Polyt. C.-Bl 1869. 1662.)* — Ein Gemenge von 1 Pfd. Glaubersalz und 20 Loth schwefelsaurem Zink bilden als Ansud einen billigen und ebenso guten *Ersatz für Weinstein* für alle Modefarben. *(Musterztg. f. Färb., 1869. No. 19; Polyt. C-Bl. 1869. 1663.)*

Sezille, A., Brotbereitung ohne Mahlprocess. *(Mechan. Mag., 1869. 131; Polyt. C.-Bl. 1869. 1656.)*

J. Jobst erntete in Würtemberg ein *Opium* mit 13 p. c. Morphin; das einheimische Opium übertrifft also das beste orientalische. Die Kosten stellen sich günstig. *(Gewerbebl. aus Würtemberg, 1869. No. 31; Polyt. C.-Bl. 1869. 1665.)*

Ueber gasförmiges und flüssiges Phosgen,

von

A. Emmerling und B. Lengyel.

Verff. haben gefunden, dass das Chloroform bei der Oxydation mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure Phosgen giebt:

$$2CHCl_3 = 2COCl_2 + H_2O + Cl_2.$$

Neben dem Phosgen entsteht immer eine gewisse Menge Kohlensäure, wahrscheinlich in Folge weiter gehender Zersetzungen. Das Gas entwickelt sich je nach den angewandten Mischungsverhältnissen bald langsam, bald rasch, schon im Wasserbade oder auch erst in höherer Temperatur; in letzterem Falle ist ihm Sauerstoff beigemengt. Sauerstofffreies Phosgen in nicht zu langsamem Strome erhält man aus 50 Th. chromsaurem Kali, 400 Th. concentrirter Schwefelsäure und 20 Th. Chloroform.

Man erhitzt im Wasserbade am Rückflusskühler. An denselben schliesst sich eine ziemlich grosse und weite U-Röhre, die grobe Stücke Antimon enthält, um das Chlor zurückzuhalten; sie soll von Zeit zu Zeit schwach erwärmt werden, um eine Verstopfung durch erstarrendes Dreifach-Chlornatrium zu verhüten und die Absorption des Chlors vollständig zu machen. Um über die Durchgängigkeit der Antimonröhre immer unterrichtet zu sein, kann man zwischen sie und den Kühler eine durch concentrirte Schwefelsäure geschlossene Uförmige Röhre einschalten oder hinter der Antimon-Röhre einen ähnlichen Apparat einlegen.

Das entweichende Gas enthält noch Spuren Chloroformdampf, für welche vergebens ein trockenes Absorptionsmittel gesucht wurde, und, wenn das obige Verhältniss eingehalten wird, ungefähr noch 9,4 Vol.-Proc. Kohlensäure. Das aus 20 Grm. Chloroform entwickelte Phosgen gab 12,7 Grm. Phosgenäther (ber. 18,1).

Das Phosgen lässt sich mit Leichtigkeit condensiren, wodurch man in den Stand gesetzt ist, es vollkommen rein zu erhalten und jederzeit disponibel zu haben. Die Condensation, welche am Besten in einer U-Röhre vorgenommen wird, erfolgt schon bei 0°; es ist aber zweckmässiger, eine Kältemischung von Eis und Kochsalz anzuwenden. 20 Grm. Chloroform lieferten 4 Grm. rectificirtes flüssiges Phosgen (ber. 16,5 Grm.). Das aus Chloroform dargestellte flüssige Phosgen enthält noch Chloroform, dagegen ist nach der Methode von Wilm und Wischin *(C. Bl. 1868. 663)* gewonnenes völlig rein.

Da es darauf ankommt, alle fremden, nicht condensirbaren Gase fern zu halten, liessen Verff. nicht das Kohlenoxyd, sondern das Chlor im Ueberschusse und nahmen dieses durch Antimon weg. Das Kohlenoxyd liessen Verff., um seinen Gang leichter zu reguliren, aus einem Gasometer austreten. Statt der drei Ballons von je 10 Liter reichten drei Flaschen von je 3—4 Liter aus. Vielleicht war auch eine lange eingeschaltete Glasröhre von Vortheil. Die Entwickelung der Gase wurde so

geleitet, dass die drei Flaschen immer ein schwach grünliches Ansehen hatten. Das aus der Antimonröhre austretende Gas wurde in eine weite U-Röhre geleitet, die in einer Kältemischung stand, und das condensirte Phosgen von Zeit zu Zeit in einen gleichfalls in einer Kältemischung stehenden Kolben entleert. — Die grösste Menge flüssigen Phosgens, welche Verff. im Laufe eines sonnigen Tages unter Anwendung von etwa 80 Liter Kohlenoxyd erhielten, betrug 110 Grm. Bei bewölktem Himmel gewannen sie aus 60 Liter Kohlenoxyd ungefähr 50 Grm. Zweckmässiger Weise vertheilt man das Product durch Ueberdestilliren in kleine Röhren mit engem Halse, um sie leicht zuschmelzen zu können; während des Zuschmelzens müssen sie in der Kältemischung bleiben. Vor dem Oeffnen stellt man das Röhrchen wieder in eine Kältemischung und destillirt so viel ab, als man braucht. Man wird so nur unerheblich von den unangenehmen Dämpfen belästigt.

Das reine Phosgen ist eine wasserhelle, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Dämpfe den bekannten erstickenden Geruch in höchstem Grade besitzen. Im Wasser sinkt es als ölige Tropfen zu Boden und zersetzt sich allmälig unter Entwickelung von Kohlensäure. Es siedet constant bei 8,2° (corr.). Dampfdichte gef. 3,505, ber. 3,420. Das aus Kohlenoxyd und Chlor dargestellte Phosgen enthielt 71,96 und 71,73 p. c. Cl (ber. 71,71), war also ganz rein; das aus Chloroform erhaltene ergab in nach einander abdestillirten Proben 70,50 p. c. und 69,69 p. c. Cl, enthielt also noch 1,6 und 2,8 p. c. Chloroform. Die zuletzt übergehende Portion enthielt sogar 5 p. c. Chloroform.

Zur Analyse wurde das Phosgen in kleinen Röhrchen eingeschmolzen, diese in grösseren Röhren eingeschmolzen, die Wasser enthielten, und die fein ausgezogene Spitze des Röhrchens durch Schütteln abgebrochen. Nach 24 Stunden wurde geöffnet und in dem Wasser die Salzsäure bestimmt.

Bromoform giebt bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Bromkohlenoxyd. Dem Gase ist jedoch sehr viel Kohlensäure beigemengt, so dass seine Condensation schwieriger von Statten geht (*Ann. Ch. Pharm., Suppl. VII. 101; Ber. chem. Ges. II. 547.*)

Leitet man ein Gemenge von Chlor und Kohlenoxysulphid durch ein mit Porzellanstücken gefülltes glühendes Porzellanrohr, so erhält man ein Gemenge von CO,$COCl_2$,SCl_2 neben unverändertem Chlor und Kohlenoxysulphid. Das Gas wurde durch Röhren geleitet, welche mit Stückchen von käuflichem Schwefelantimon gefüllt und so eingerichtet waren, dass die flüssigen Producte des Chlors und Chlorschwefels abtropfen konnten.

Das Gas wurde in einer Röhre aufgefangen, die ein mit Kalilauge gefülltes Glaskügelchen enthielt, die Röhre zugeschmolzen, das Kügelchen zerschellt und dann das Verhältniss des Chlors zum Schwefel ermittelt. Das Kohlenoxyd wurde durch Absorption bestimmt.

Das bei Rothgluth erhaltene Gas bestand aus 51,2—55,4 p. c. CO, 11,—16,9 $COCl_2$ und 31,6—35,2 COS; unterhalb der Rothgluth wurde viel weniger Chlorkohlenoxyd erhalten (33,7 p. c. CO, 2,1 $COCl_2$, 64,2 COS),

Nicht besser gelang die Umwandlung, als Kohlenoxysulphid durch geschmolzene Chloride geleitet wurde.

Das mit Kupferchlorid erhaltene Gas bestand aus 36,8 p. c. CO, 7,0 $COCl_2$ und 56,2 COS. Antimonchlorid gab schon in der Kälte Phosgen (1,3 p. c. und 98,7 COS); bei 100° entstanden 9,3 p. c., beim Sieden des Antimonchlorids 21,2 p. c.

Chloride, welche bei hoher Temperatur kein Chlor abgeben, scheinen nicht fähig zu sein, Phosgen zu bilden. Wenigstens wurde keine Spur davon wahrgenommen, als Kohlenoxysulphid durch kochendes Zinnchlorid oder mit dem Dampfe desselben durch ein glühendes Rohr geleitet wurde.

Brom bildet bei hoher Temperatur keine Spur von Bromkohlenoxyd (*Ber. chem. Ges. II. 546*).

Oxydation des Diamylens mit Chromsäure,

von

J. Walz.

Um die Constitution des Diamylens zu ermitteln, hat es Verf. der Oxydation unterworfen. Bei 35—40° siedendes Amylen wurde nach der Methode von Erlenmeyer schnell und vollständig polymerisirt; fast das ganze Product siedete bei 153 bis 170°. Um sich von seiner Reinheit zu überzeugen, wurde es unter Abkühlung im Wasser mit überschüssigem Brom versetzt, gewaschen und getrocknet. Das Product war indess nicht Bauer's Dibromür, $C_{10}H_{10}Br_2$, sondern *Monobromdiamylen-Dibromür*, $C_{20}H_{19}Br_3$. Dieses bildet ein fast farbloses Oel, ist schwerer als Wasser und besitst einen schwachen aber nicht unanganehmen Kamphergeruch. Bei 100° zersetzt es sich und wird braun. (Gef. 31,00 p. c. C und 5,28 H, 32,20 C und 5,34 H; ber. 31,66 C und 5,01 H.) Bei der Oxydation lieferte es ein Oel und verschiedene Säuren.

Es wurden 14 Grm. Diamylen mit 100 Grm. doppeltchroms. Kali, 150 Grm. Schwefelsäure (von 1,842 Dichte) und 150 Grm. Wasser (ein zweites Mal 32 Grm. Diamylen in demselben Verhältnisse) am Rückflusskühler gemischt. Die Flüssigkeit geräth Anfangs von selbst ins Sieden, zuletzt wurde erwärmt. Es entwickelte sich viel Kohlensäure, die Chromsäure wurde aber nicht vollständig reducirt. Bei der Destillation des mit Wasser verdünnten Kolbeninhaltes ging ein grünes O l über und einige Tropfen einer öligen Säure; das überdestillirte Wasser enthielt auch eine Säure. In der Retorte blieb ein grünes Harz, das auf dem Wasser schwamm.

Das *grüne Oel* wurde mit Natronlauge neutralisirt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Aus 32 Grm. Diamylen wurden etwa 12 C.-C. erhalten. Es siedete bei 128—200° und gab

C	70,39	72,75	75,41	75,54
H	13,30	13,75	13,32	—

$C_7H_{14}O$ verlangt	73,68 C	und	12,28 H
$C_8H_{16}O$	75,00 C	„	12,50 H
$C_9H_{18}O$	76,05 C	„	12,67 H
$C_{10}H_{20}O$	76,92 C	„	12,82 H.

Das Oel scheint nach diesen Analysen ein Gemenge dieser verschiedenen Oxyde zu sein, und vielleicht noch unverändertes Diamylen zu enthalten. Es ist gelblich grün, besitzt einen durchdringenden Geruch nach Kampher und Münze, ist leichter als Wasser, verbindet sich nicht mit doppeltschwefligsaurem Natron und bleibt bei 200° unverändert. Durch Chlorcalcium scheint es sich nicht vollständig trocknen zu lassen. Um weitere Aufschlüsse zu erhalten, wurde es noch einmal oxydirt. Es wurden 6 Grm. desselben mit 5 Grm. doppeltchromsaurem Kali, 8 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 16 Grm. Wasser behandelt. Der Verlauf der Reaction war derselbe wie vorher. Es bildete sich eine ölige und eine in Wasser lösliche Säure, in der Retorte blieb ein Harz zurück und es gingen 4 Grm. Oel über, welche denselben charakteristischen Geruch und dieselbe Farbe besassen wie vorher. Es wurden gef. 81,69 p. c. C und 13,52 H, 81,53 C und 13,53 H, während *Tetramylenoxyd*, $C_{20}H_{40}O$, 81,08 C und 13,51 H verlangt. Es scheint, als ob hierbei blos eine Oxydation der zwischen dem Diamylen und den unten beschriebenen Säuren liegenden Producte stattgefunden hätte, so dass dem Oele keine bestimmte Formel zuertheilt werden kann.

Das *saure Destillat* wurde mit Natron neutralisirt nnd eingedampft, wobei viel, zum Theil zerfliessliches Salz gewonnen wurde. Bei der Destillation des Salzes mit Schwefelsäure wurde eine ölförmige Säure und stark saures Wasser erhalten. Das Oel bildete einen farblosen Syrup, der kein Zeichen von Krystallisation darbot. Nach dem Neutralisiren mit Ammoniak gab es mit salpetersaurem Silber einen weissen käsigen, voluminösen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der getrocknet 40,66 und 40,88 p. c. Ag enthielt. Diese Zusammensetzung entspricht mehreren Salzen und Verf. stellt deshalb keine bestimmte Formel auf.

Die in Wasser lösliche Säure erwies sich als *Essigsäure*. Ihr Silbersalz gab 63,95—64,65 p. c. Ag; ber. 64,67. Das Salz mit 64,65 p. c. Ag war in folgender Weise erhalten worden.

Die Flüssigkeit wurde mit der öligen Säure mehrere Tage in Berührung gelassen und wiederholt geschüttelt, dann der fractionirten Destillation unterworfen, die abgebrochen wurde, sobald ölige Säure überging. Der Retortenrückstand wurde noch heiss mit salpetersaurem Silber neutralisirt und setzte beim Erkalten schöne Krystalle des Silbersalzes ab. Die Menge der erhaltenen Essigsäure war sehr beträchtlich.

Das im Kolben bleibende *Harz* wurde mit Schwefelsäure und Alkohol gekocht, die Lösung abgegossen und das Chrom mit Natron gefällt, die Lösung abgegossen und zur Trockne verdunstet.

Der Niederschlag gab beim Zersetzen mit Schwefelsäure eine theerartige Substanz, die sich in Alkohol und in Aether löste, nicht in Wasser; beim Kochen des Niederschlags mit Kalilauge schied sich Chromoxyd ab und trat eine gelbliche, ölige, in Wasser leicht lösliche Substanz auf; wird sie mit Schwefelsäure destillirt, so geht eine ölige Säure über, welche mit der erwähnten homolog zu sein scheint; sie scheint mit der Caprylsäure oder ihren nächst höheren Homologen isomer zu sein.

Beim Verdunsten der erwähnten alkoholischen Lösung blieb ein zerfliessliches Salz, das bei der Destillation mit Schwefelsäure eine ölige Säure lieferte, die einen farblosen, nicht krystallisirenden Syrup darstellte, angenehm fruchtartig roch, leichter als Wasser war, sich wenig in Wasser löste und die Zusammensetzung $C_7H_{14}O_2$ zu haben schien, also vielleicht mit *Oenanthylsäure* isomer war. Siedepunkt ungefähr 215—225°. Die Alkalisalze dieser Säure sind sehr leicht löslich in Wasser und zerfliesslich. Das Kalksalz löst sich sehr leicht in Wasser und trocknet im Exsicator zu einer weissen wasserfreien, nicht zerfliesslichen Krystallmasse ein. Das Silbersalz ist ein weisser flockiger Niederschlag. (Gef. 35,45 p. c. C, 6,71 H, 45,34 und 44,79 Ag; ber. 35,44 C, 5,49 H, 45,57 Ag.) (*Sillim. Journ.*, *2. ser.*, *XLV. 57.*)

Propylbenzol und Propyltoluol,

von

R. Fittig, C. Schäffer und J. König.

Propylbenzol wurde in derselben Weise dargestellt wie das Aethylbenzol.

Die sehr glatt verlaufende Reaction lieferte fast die theoretische Menge, und das Product konnte leicht von einer sehr kleinen Menge regenerirten Benzols getrennt werden. Nach einigen fractionirten Destillationen ging die ganze Menge zwischen 157 und 157,5° über. Gef. 89,62 p. c. C und 10,34 H; ber. 90,00 C und 10,00 H.

Das Propylbenzol ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende, sehr angenehm riechende und ganz constant bei 157° siedende Flüssigkeit.

Aus dem gesetzmässigen Verhalten der Benzolkohlenwasserstoffe bei der Oxydation hatte Fittig geschlossen, dass das Cumol aus der Cuminsäure Propylbenzol und das Cymol aus Römisch-Kümmelöl Propyltoluol sei. Es hat sich aber ergeben, dass das Probylbenzol mit dem Cumol nicht identisch ist. Beide Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich schon durch den Siedepunkt, denn der Siedepunkt des Cumols liegt nach allen Angaben um wenigstens 5° niedriger als der des Propylbenzols.

Verff. haben auf die Darstellung des Cumols durch Cuminsäure grosse Sorgfalt verwendet und es fast chemisch rein erhalten. Nach der Rectification ging es vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 151 und 151,5° über; die Siedepunktsdifferenz kann also unmöglich ein Beobachtungsfehler sein.

Auch im Uebrigen war das Verhalten beider Kohlenwasserstoffe ein verschiedenes, aber die *Oxydationsproducte* sind noch identisch. Wie das Cumol, geht auch das Propylbenzol bei der Oxydation in Benzoësäure über.

Das Propylbenzol wurde längere Zeit am Rückflusskühler mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gekocht und die sich beim Erkalten abscheidende Säure in das Calciumsalz verwandelt. Dasselbe krystallisirt in den charakteristischen Formen des benzoësauren Calciums und besass auch die Zusammensetzung dieses (gef. 12,14 p. c. Ca und 15,70 H_2O; ber. nach $(C_7H_5O_2)_2Ca + 3H_2O$

11,90 Ca und 16,07 H_2O). Die aus dem Salze abgeschiedene Säure schmolz bei 119—120° und hatte auch sonst alle Eigenschaften der Benzoësäure.

Mit überschüssigem *Brom* giebt das Cumol nach MEUSEL, wie Verff. bestätigten, eine schön krystallirende Verbindung $C_9H_7Br_5$, welche bei 98—100° schmilzt, während aus dem Propylbenzol unter genau denselben Verhältnissen nur eine zähflüssige Masse erhalten werden konnte, welche annähernd die Zusammensetzung $C_9H_8Br_4$ besass.

Beide Kohlenwasserstoffe wurden zunächst in einem lose verschlossenen Gefässe 4 Wochen mit überschüssigem Brom in Berührung gelassen, dann das überschüssige Brom durch Waschen mit Natronlauge weggenommen. Aus der alkoholischen Lösung des Products aus Cumol schieden sich zuerst einige Tröpfchen eines dickflüssigen farblosen Oels, dann aber prächtig glänzende farblose, meist sternförmig vereinigte Nadeln ab, die sich leicht in heissem, wenig in kaltem Alkohol lösten und bei 97° schmolzen. (Gef. 20,82 p. c. C, 1,40 H, 77,78 und 77,93 Br.; ber. nach $C_9H_7Br_5$ 20,97 p. c. C, 1,36 H, 77,67 Br.) Nach MEUSEL wird diese Verbindung beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung unter Abgabe von Brom zersetzt; sie enthielt also wenigstens einen Theil des Broms im Alkoholradical.

Die dicke zähflüssige Masse, welche das Product aus Propylbenzol beim Schütteln mit Natronlauge hinterliess, schied sich aus der alkoholischen Lösung selbst bei freiwilligem Verdunsten immer in derselben Form wieder ab. Sie gab 72,25 p. c. Br; $C_9H_8Br_4$ verlangen 73,39. Bei nochmaliger vierwöchentlicher Behandlung des Products mit überschüssigem Brom fand keine Einwirkung mehr statt und wurde die Substanz mit unveränderten Eigenschaften erhalten.

Beim Behandeln mit einem Gemische von 2 Vol. verdünnter *Schwefelsäure* und 1 Vol. höchst concentrirter *Salpetersäure* bildete das Cumol krystallisirendes *Trinitrocumol*, $C_9H_9(NO_2)_3$, das Propylbenzol dagegen nur dickflüssige Producte.

Die Versuche wurden gleichzeitig nebeneinander in genau derselben Weise angestellt. Die Kohlenwasserstoffe wurden langsam in das abgekühlte Säuregemisch eingetragen und das Ganze einige Zeit gelinde erwärmt. Da das Cumol enthaltende Gemisch mit Wasser nur ein Oel abschied, wurde das Gemisch unter zeitweiliger Erneuerung der Salpetersäure noch 4 Stunden gelinde erwärmt und darauf in Wasser gegossen, dann das sich abscheidende schwere Oel nach dem Abscheiden mit Wasser und kohlensaurem Natrium in Alkohol gelöst. Nach einiger Zeit schieden sich sehr schön ausgebildete lange Prismen zugleich mit einem gelbbraunen Oele ab. Die Krystalle wurden abgepresst und aus Alkohol dann farblos erhalten. Gef. 42,35 p. c. C und 4,27 H; ber. 42,35 C und 3,53 H) Das *Trinitrocumol* krystallisirt in farblosen, in der Regel das ganze Krystallisationsgefäss durchziehenden glänzenden Nadeln, die sich leicht in heissem, wenig in kaltem Alkohol lösen. Schmelzpunkt 109°.

Die alkoholische Lösung des Products schied nun eine dickflüssige Masse ab, die auch nach abermaligem Lösen und freiwilligem Verdunsten keine Spur von Krystallisationsfähigkeit zeigte.

Beide Kohlenwasserstoffe bilden beim Lösen in schwach rauchender Schwefelsäure *Sulphosäuren*, deren Salze eine grosse Aehnlichkeit darbieten. Auch hier wurde die Untersuchung mit den beiden Substanzen gleichzeitig ausgeführt.

Das *Bariumsalz* der *Cumolsulphosäure* $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + H_2O$ krystallisirt in schönen perlglänzenden Blättchen, löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem, besser in siedendem Alkohol. Gef. 24,79 p. c. Ba, 3,22 H_2O; ber. 24,77 Ba, 3,14 H_2O. — Das *Calciumsalz*, $(C_9H_{11}SO_3)_2Ca$, löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten in undeutlichen Krystallen ab (gef. 9,03 p. c. Ca, ber. 9,13). Nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure verlor das Salz bei 140—150° noch 3,38 p. c.; 1 Mol. H_2O verlangt 3,94 p. c. Wahrscheinlich wird das Salz bei noch längerem Verweilen über Schwefelsäure ganz wasserfrei, und die Angabe von JACOBSEN *(C.-Bl. 1869. 295)*, dass das Salz über Schwefelsäure noch $2H_2O$ zurückhalte, ist ungenau. — Das *Kaliumsalz*, $C_9H_{11}SO_3K$, krystallisirt aus sehr concentrirter wässriger Lösung in kleinen farblosen glänzenden Blättchen, löst sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in siedendem gewöhnlichen Alkohol, fast gar nicht in absolutem. Ueber Schwefelsäure wird es allmälig wasserfrei. (Gef. 16,47, ber. 16,42 K.)

Das Bariumsalz der Propylbenzolsulphosäure, $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba$, ist dem cumolsulphosauren äusserlich und in den Lösungsverhältnissen sehr ähnlich, krystallisirt aber nicht in Blättchen, sondern in kleinen farblosen, meist sternförmig vereinigten Nadeln und ist in lufttrockenem Zustande wasserfrei. (Gef. 25,65 p. c. Ba, ber. 25,61.) — Das *Calciumsalz*, $(C_9H_{11}SO_3)_2Ca$, ist in jeder Hinsicht dem cumolsulphosauren sehr ähnlich und konnte gleichfalls nicht in guten Krystallen erhalten werden. (Gef. 9,25, ber. 9,13 p. c. Ca.) Es verlor nur 2,43 p. c. H_2O. — Das *Kaliumsalz*, $C_9H_{11}SO_3K$ bot gleichfalls keine charakteristischen Unterschiede dar (gef. 16,43, ber. 16,42 p. c. K).

Wiewohl nun das Cumol verschieden von dem synthetisch erhaltenen Propylbenzol ist, so lässt es sich dennoch als ein Benzol auffassen, in welchem ein H durch C_3H_7 ersetzt ist. Die Ursache des Unterschiedes kann nicht darin liegen, dass im

Propylbenzol ein anderes H durch Propyl ersetzt ist als im Cumol, denn es liegt kein Grund zu der Annahme vor, dass die 6 Wasserstoffatome des Benzols ungleichwerthig sind. Wahrscheinlich ist aber der Grund in der ungleichen Constitution des Propyls zu suchen; das *Cumol* könnte *Isopropylbenzol*, $C_6H_5.CH(CH_3)_2$ sein. Damit würde der niedrigere Siedepunkt des Cumols im Einklange stehen; denn alle Isopropylverbindungen sieden bei niedrigerer Temperatur, als die normalen. Versuche, durch Einwirkung von Natrium auf einGemisch von Brombenzol und Isopropyljodür in ätherischer Lösung Isopropylbenzol darzustellen, ergaben HOEGEWERFF kein Resultat. Das Natrium wirkte nur auf das Brombenzol.

Beim Abkühlen bleibt der grösste Theil des Natriums unverändert; bei gewöhnlicher Temperatur war die Einwirkung in hohem Grade unvollständig und beim Sieden wurde Benzol regenerirt und ausser sehr viel Diphenyl entstand kaum eine Spur eines bei 140—160° siedenden Kohlenwasserstoffes. Eine grosse Menge Isopropyljodür destillirte unverändert über. Auch beim Erhitzen des Gemisches im geschlossenen Rohre auf 100° wurde das Resultat nicht besser.

Dieses ungünstige Resultat erklärt sich daraus, dass das Isopropyljodür, wie auch SCHORLEMMER beobachtet hat, ausserordentlich schwer vom Natrium angegriffen wird. Vielleicht gelingt es aber, Isopropyl in der Weise zu erhalten, wie LIPPMANN und LONGUININE den dem Amylbenzol isomeren Kohlenwasserstoff, nämlich durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Benzalchlorid:

$$C_6H_5.CHCl_2 + Zn\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} = C_6H_5,CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + ZnCl_2.$$

Das *Propyltoluol* (Propyl-Methylbenzol), $C_{10}H_{14}$, wurde aus Monobromtoluol und Propylbromür dargestellt. Die Reaction verlief nicht so glatt wie beim Propylbenzol, das Product konnte aber leicht vom regenerirten Toluol getrennt werden. Es siedete constant bei 178—179° und besass einen angenehmen, nicht benzolartigen Geruch. Gef. 88,76 p. c. C und 10,69 H; ber. 89,55 C und 10,45 H.

Durch *Nitriren* desselben konnte kein festes Product erhalten werden.

Das Propyltoluol wurde in dem Säuregemische vorsichtig gelöst, die Lösung zwei Stunden lang gelinde erwärmt und dann in Wasser gegossen, wobei sich eine fast feste Masse abschied, die sich aber grösstentheils in kohlensaurem Natrium löste. Die alkoholische Lösung des halbflüssigen Rückstandes schied jedoch nur ein zähes Oel ab, aus welchem auf keine Weise ein krystallinisches Product erhalten weeden konnte.

Das Propyltoluol löste sich leicht in schwach rauchender Schwefelsäure; das *Bariumsalz* der dabei entstandenen *Propylsulphosäure*, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$, krystallisirte in schönen farblosen Blättchen und löste sich leicht in Wasser und in Alkohol. (Gef. 22,00 Ba und 8,65 H_2O; ber. 22,20 Ba u. 8,75 H_2O.)

Bei zweitägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. von 1,4 Dichte und 2 Vol. Wasser) am Rückflusskühler wurde das *Propyltoluol* vollständig *zu Toluylsäure oxydirt*, deren Identität mit der aus Xylol entstehenden Toluylsäure dadurch bewiesen wurde, dass sie bei weiterer Oxydation mit Chromsäure in Terephtalsäure überging.

Die krystallinische Säure, welche sich nach dem Kochen des Propyltoluols mit Salpetersäure beim Erkalten abschied, wurde in kohlensaurem Natrium gelöst, mit Salzsäure gefällt und lange Zeit mit Zinn und concentrirter Salpetersäure erhitzt. Die ungelöst gebliebene Säure wurde wieder in Soda gelöst, aus der ganz farblosen Lösung mit Salzsäure gefällt, ausg waschen und in Alkohol gelöst. Beim freiwilligen Verdunsten schieden sich feine farblose Prismen vom Schmelzp. 175,5—176 ab. Ihr Kalksalz krystallisirte aus der ziemlich concentrirten Lösung beim Erkalten in feinen Nadeln, die sich leicht in Wasser, namentlich in heissem, lösten und in der Zusammensetzung $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ entsprachen. (Gef. 10,87 p. c. Ca und 15,33 H_2O; ber. 10,99 Ca and 14,83 p. c. H_2O.) — Durch längeres Erhitzen mit saurem chromsauren Kalium und Schwefelsäure ging eine Säure über, die selbst in siedendem Wasser so gut wie unlöslich war, und nach dem Lösen in kohlensaurem Natrium, Fällen mit Salzsäure u d Auswaschen mit siedendem Wasser alle Eigenschaften der Terephtalsäure besass. (Gef. 58,13 p. c. C und 4,05 H; ber. 57,83 C und 3,61 H.)

Das Propyltoluol zeigt also dasselbe Verhalten wie das Cymol. Es giebt dieselben Oxydationsproducte und das propyltotuolsulphosaure Barium hat dieselbe Krystallform und genau denselben Krystallwassergehalt wie das von SIEVEKING un-

tersuchte cymolschwefelsaure Barium. Nur unterschied er sich darin vom Cymol, dass es keine krystallisirende Natronverbindung gab; aber auch das Cymol liefert solche nur schwierig und nur bei Anwendung von grösseren Mengen Kohlenwasserstoff, und zur Darstellung derselben standen nur 10—12 Grm. Propyltoluol zur Verfügung. Die Frage nach der Constitution des Cymols wird sich übrigens leicht erledigen, wenn die Constitution des Cumols bekannt ist. Wäre dieses Isopropylbenzol, so dürfte der nahe genetische Zusammenhang des Cumols mit dem Cymol kaum Zweifel lassen, dass das Cymol Isopropyl-Methylbenzol, demnach von dem beschriebenen Propyltoluol verschieden sei. Der von Hoegewerff ausgeführte Versuch, Isopropyltoluol aus Monobromtoluol und Isopropyljodür darzustellen, führte nicht zu dem gewünschten Resultate. Es blieb das Isopropyljodür unverändert, etwas Toluol wurde regenerirt und eine beträchtliche Menge Ditolyl und etwas Stilben gebildet. (*Ann. Ch. Pharm.*, *CXLIX. 324.*)

Ausnutzungsversuche,

von

G. Kühn, M. Fleischer und A. Striedter.

Zur Entscheidung der Frage, ob der blühende Rothklee im frischen oder getrockneten Zustande (als Heu) leichter verdaulich sei, stellten Kühn, Fleischer und Striedter Versuche in folgender Weise an.

Zwei Schnittochsen wurde täglich ein gewogenes Quantum Rothklee in beginnender Blüthe vorgelegt und hierzu soviel Wasser gereicht, als die Thiere wollten. In einer zweiten Versuchsreihe gab man den Thieren soviel Trockensubstanz, als der in der ersten Periode genossenen, durch tägliche Bestimmung eruirten Grünklee-Trockensubstanz entsprach. Das Heu stammte von demselben Acker und von denselben Vegetationstagen, wie der verfütterte Grünklee.

Eine frühere Beobachtung der Grünkleefütterung bei Milchkühen und die hierbei sich ergebende Ausnutzung konnte, wenn sie in Vergleich gezogen wurde, mit der bisher bei Ochsen beobachteten Ausnutzung des Kleeheus, zu dem Schlusse führen, dass der Klee im frischen Zustande eine höhere Ausnutzung zeige, als getrocknet in der Form von Heu.

Es wurden in dem von Kühn und Fleischer mit einer Milchkuh angestellten Versuche mit Grünkleefütterung verdaut:

Trockensubstanz	= 65 p. c.
Protein ($N \times 6{,}25$)	= 76 „
Nfreie Extractivstoffe	= 78 „
Fett	= 65 „
Rohfaser	= 47 „

während in den früheren mit Ochsen angestellten Versuchen über Kleeheufütterung verdaut wurden

Trockensubstanz	= 52—57 p. c.
Protein	= 53—57 „
Nfreie Extractivstoffe	= 65—72 „
Fett	= —
Rohfaser	= 38—49 „ .

Die aus dem vorliegenden Versuche resultirenden Zahlenwerthe waren die folgenden.

Es wurden aus getrocknetem Klee weniger verdaut, als aus frischem:

Durch	Ochse I.	Ochse II.	Im Mittel
Trockensubstanz	1,3	3,4	2,4 p. c.
Organ. Substanz	3,7	5,7	4,7 „
Protein	1,4	4,1	2,8 „
Nfreie Extractivstoffe	3,9	4,4	4,2 „
Fett	0,8	3,9	2,4 „
Rohfaser	5,5	6,8	6,2 „

Es wird der hier naheliegende Schluss, dass der Klee im grünen Zustande verdaulicher sei, als im getrockneten, nach Ansicht der Verff. dadurch wieder vollständig in Frage gestellt, dass frühere durch Kühn und Fleischer angestellte Versuche ergaben, wie ein und dasselbe Thier dasselbe Futter zu verschiedenen Zeiten sehr verschieden ausnutzen kann.

Eine Milchkuh erhielt vom 26. November 1867 bis 15. Januar 1868 Wiesenheu, von da ab bis 29. März erhielt sie in verschiedenen Perioden nacheinander 1 Pfd. Rüböl, $2^1/_2$ Pfd. Stärke, 3 Pfd. Bohnenschrot als Beifutter, vom 29. März ab aber wieder reines Wiesenheu.

Der Vergleich der beiden Wiesenheuperioden vom 26. Nov. resp. 29. März führt zu dem Resultate einer sehr ungleichen Verdauung desselben Futters durch dasselbe Thier in verschiedenen Zeiten.

Der Consum war an Trockensubstanz in beiden Perioden gleich, nämlich 16,26 Pfd. in der ersten, 16,29 Pfd. in der zweiten Periode. Es wurden verdaut in Procenten:

		Trockensubst.	Org. Subst.	Protein	Rohfaser	Nfreie Extractivst.	Fett
In der 1. Periode		62,0	64,0	54,9	60,6	67,9	61,0
„ „ 2. „		64,4	67,2	59,1	61,0	72,1	69,7
„ „ 2. „	mehr	2,4	3,2	4,2	0,4	4,2	8, 7

Verff. schliessen, dass die grössten beobachteten Differenzen des hier vorliegenden Versuchs als unwesentlich angesehen werden müssen und bei der Ableitung des Resultates keine besondere Gültigkeit beanspruchen können, weil sie zum grossen Theile innerhalb der zeitlichen und individuellen Verdauungsschwankungen liegen.

(*Landwirthschaftl. Versuchsstationen, Jahrg. 1869.*)

Chlorfabrication mittels einer continuirlich regenerirten neuen Manganverbindung, des Calciummanganits,

von

Walter Weldon.

Calciummanganit nennt der Verf. eine Verbindung von der Zusammensetzung $CaMnO_3 = CaO,MnO_2$ („manganigsaurer Kalk"), welche man erhält, wenn man ein in Wasser oder Chlorcalciumlösung suspendirtes Gemenge von Manganoxydul und Kalk mit atmosphärischer Luft behandelt. Dieselbe wird zur Chlorfabrication benutzt (indem man sie mit Salzsäure digerirt) und lässt sich ohne Weiteres aus dem Rückstande von der Chlorentwickelung wieder gewinnen. Dieser Rückstand nämlich, aus Chlorcalcium und Manganchlorür bestehend, wird zur Neutralisirung der etwa noch vorhandenen freien Säure mit kohlensaurem Kalke behandelt und in einer Cisterne zum Absetzen gebracht. Nach einigen Stunden ruhigen Stehens zieht man die (rosenrothe) Lösung vom Chlorcalcium und Manganchlorür ab, versetzt dieselbe mit soviel Kalk, dass dadurch nicht nur das vorhandene Manganchlorür, sondern nahezu noch ein Aequivalent von demselben zersetzt werden könnte. Dann wird Luft injicirt, wodurch der Anfangs weisse Schlamm sehr bald in einen schwarzen Brei übergeht, welcher sich nach 12stündigem Stehen in einen theerigen Bodensatz von Calciummanganit und eine darüber stehende klare Lösung von Chlorkalk scheidet. Jener dient sofort wieder zur Chlorentwickelung.

Nach dem gewöhnlichen Verfahren der Chlorentwickelung betragen die Kosten für die Fabrication einer Tonne Chlorkalk nicht viel unter 5 Pfd. Sterl., während nach des Verf.'s Methode der Aufwand für die Regenerirung des Calciummanganits nicht über 15 Schilling per Tonne Chlorkalk steigt, nämlich 10 Schilling für Kalk, 1 Schill. für Dampf, 1 Schill. für Arbeitslöhne und 2 Schill. für Zinsen und Abnutzung. Ferner brauchte man bisher zur Fabrication von 1 Tonne Chlorkalk die

Säure von ungefähr 75 Centner Chlornatrium, während obiges Präparat schon mit der Säure von 45 Centner Salz die nöthige Chlormenge giebt. Dies rührt von der Leichtlöslichkeit des Kalkmanganits her, in Folge deren diese Substanz leicht 95 bis 99 Procent der angewandten Säure zu neutralisiren vermag, darin also den gewöhnlichen Manganerzen weit voransteht. Endlich besteht noch ein wichtiger Vortheil darin, dass bei der bisher gebräuchlichen Methode grosse Mengen von nicht neutralisirter Salzsäure in die Wasserläufe abgelassen werden müssen, während nach des Verf.'s Methode in letztere nur vollkommen neutrales Chlorcalcium gelangt. (*Chem. News XX. 109.*)

Ueber das Indol,

von

A. Baeyer.

Das Indol, C_8H_7N, erhält man am Besten durch Ueberleitung von Oxindoldämpfen über erhitzten Zinkstaub; weniger günstig ist das Resultat, wenn man das durch Behandeln von Indigblau mit Salzsäure erhaltene gelbe Product mit Zinkstaub destillirt, und am ungünstigsten bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung des gelben Reductionsproducts mit Zink und Salzsäure.

Das durch Behandeln von Oxindol mit erhitztem Zinkstaub gewonnene Indol wird durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von beigemengtem Anilin befreit und in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit milchig und nach einigen Stunden hat sich Indol in grossen, farblosen, glänzenden, benzoësäureähnlichen Blättchen abgeschieden. Das beim Destilliren von reducirtem Indigblau mit Zinkstaub erhaltene Product ist noch viel unreiner. Das nach beiden Methoden dargestellte rohe Indol enthielt noch eine flüchtigere Basis, welche mehr Wasserstoff enthielt und vielleicht ein reducirteres Indol ist. Sie wurde aber nicht untersucht. Ein aus Oxindol dargestelltes Präparat, das nicht umkrystallisirt, sondern durch Stehen über Schwefelsäure von der flüchtigern Basis befreit wurde, gab, je länger es über Schwefelsäure stand, immer mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff, bis sich die Zusammensetzung immer mehr der richtigen näherte. Es wurde gef. 81,49—82,1 p. c. C, 6,45—6,15 H, 11,76 N; die zwei letzteren Analysen stimmten unter sich überein (ber. 82,05 p. c. C, 5,98 H, 11,96 N).

Zur Darstellung des Indols aus reducirtem Indigblau wurde der Indigo erst mit Alkohol ausgezogen, dann mit Zinn und Salzsäure gekocht, bis er sich in ein bräunlichgelbes Pulver verwandelte, und die ausgewaschene Substanz mit viel überschüssigem Zinkstaub aus einer kupfernen Retorte destillirt. Das dicke Oel wurde durch Waschen mit verdünnter Salzsäure vom Anilin befreit, mit überhitztem Wasserdampfe destillirt und über Schwefelsäure stehen gelassen, worauf sich aus der Flüssigkeit farblose, sehr harte, zu Krusten vereinigte Krystalle abschieden. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser gaben sie 81,9 p. c. C, 6,3 H, 11,5 und 12,2 N.

Das Indol schmilzt bei 52° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; es verflüchtigt sich leicht, kann aber nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Es löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht und scheidet sich beim Erkalten erst in feinen Tröpfchen, dann in grossen farblosen Blättern aus; ein geringer Theil bleibt in Lösung. Beim Kochen der wässrigen Lösung verflüchtigt es sich mit den Wasserdämpfen; mit überhitztem Dampfe destillirt es leicht über. In Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoff löst es sich leicht; die geringste Spur Aetherdampf genügt, um es zum Zerfliessen zu bringen. Es besitzt einen eigenthümlichen, dem Naphtylamin ähnlichen, aber nicht lange haftenden Geruch. Das Indol ist eine schwache Basis; verdünnte Salzsäure verbindet sich mit demselben, concentrirte giebt aber eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, die beim Kochen mit Wasser und Behandeln mit Alkalien wieder Indol liefert. Es gleicht hierin seinen sauerstoffhaltigen Derivaten, dem Oxindol und Dioxindol. Ausgezeichnet ist es durch die Leichtigkeit, mit welcher es rothe Abkömmlinge giebt.

Auf Zusatz von etwas stark verdünnter rauchender Salpetersäure scheidet die wässrige Lösung einen rothen voluminösen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag ab, vermuthlich salpetrigsaures Indol, da er beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wieder Indol giebt. Die Analysen geben keine gut stimmenden Zahlen. Die rothe Verbindung löst sich in Alkohol, wie es scheint, unter

Zersetzung. — Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung erhält man grosse Nadeln eines anderen rothen Körpers.

Die alkoholische, mit Salzsäure versetzte Lösung färbt einen Fichtenspan in kurzer Zeit kirschroth, die Farbe geht aber nach einiger Zeit in ein schmutziges Braunroth über. Durch diese Reaction, sowie durch das Verhalten der wässrigen Lösung gegen salpetrige Säure lassen sich *die kleinsten Mengen Indol nachweisen.* (*Ann. Ch. Pharm., Suppl. VII. 56.*)

Tabellen zur Vergleichung der englischen und französischen alkalimetrischen und chlorimetrischen Grade,

von

John Pattinson.

1. *Alkalimetrische Tabelle.*

Procente von Natron	Kohlensaures Natron	Englische Grade	Grade nach Decroizilles	Procente von Natron	Kohlensaures Natron	Englische Grade	Grade nach Decroizilles	Procente von Natron	Kohlensaures Natron	Englische Grade	Grade nach Decroizilles
30,0	51,29	30,39	47,42	46,0	78,66	46,60	72,71	62,0	106,01	62,82	98,00
30,5	52,14	30,90	48,21	46,5	79,51	47,11	73,50	62,5	106,86	63,32	98,79
31,0	53,00	31,41	49,00	47,0	80,37	47,62	74,29	63,0	107,72	63,83	99,58
31,5	53,85	31,91	49,79	47,5	81,22	48,12	75,08	63,5	108,57	64,33	100,37
32,0	54,71	32,42	50,58	48,0	82,07	48,63	75,87	64,0	109,43	64,84	101,16
32,5	55,56	32,92	51,37	48,5	82,93	49,14	76,66	64,5	110,28	65,35	101,95
33,0	56,42	33,43	52,16	49,0	83,78	49,64	77,45	65,0	111,14	65,85	102,74
33,5	57,27	33,94	52,95	49,5	84,64	50,15	78,24	65,5	111,99	66,36	103,53
34,0	58,13	34,44	53,74	50,0	85,48	50,66	79,03	66,0	112,85	66,87	104,32
34,5	58,98	34,95	54,53	50,5	86,34	51,16	79,82	66,5	113,70	67,37	105,11
35,0	59,84	35,46	55,32	51,0	87,19	51,67	80,61	67,0	114,56	67,88	105,90
35,5	60,69	35,96	56,11	51,5	88,05	52,18	81,40	67,5	115,41	68,39	106,69
36,0	61,55	36,47	56,90	52,0	88,90	52,68	82,19	68,0	116,27	68,89	107,48
36,5	62,40	36,98	57,69	52,5	89,76	53,19	82,98	68,5	117,12	69,40	108,27
37,0	63,26	37,48	58,48	53,0	90,61	53,70	83,77	69,0	117,98	69,91	109,06
37,5	64,11	37,99	59,27	53,5	91,47	54,20	84,56	69,5	118,83	70,41	109,85
38,0	64,97	38,50	60,06	54,0	92,32	54,71	85,35	70,0	119,69	70,92	110,64
38,5	65,82	39,00	60,85	54,5	93,18	55,22	86,14	70,5	120,53	71,43	111,43
39,0	66,68	39,51	61,64	55,0	94,03	55,72	86,93	71,0	121,39	71,93	112,23
39,5	67,53	40,02	62,43	55,5	94,89	56,23	87,72	71,5	122,24	72,44	113,02
40,0	68,39	40,52	63,22	56,0	95,74	56,74	88,52	72,0	123,10	72,95	113,81
40,5	69,24	41,03	64,01	56,5	96,60	57,24	89,31	72,5	123,95	73,45	114,60
41,0	70,10	41,54	64,81	57,0	97,45	57,75	90,10	73,0	124,81	73,96	115,39
41,5	70,95	42,04	65,60	57,5	98,31	58,26	90,89	73,5	125,66	74,47	116,18
42,0	71,81	42,55	66,39	58,0	99,16	58,76	91,68	74,0	126,52	74,97	116,97
42,5	72,66	43,06	67,18	58,5	100,02	59,27	92,47	74,5	127,37	75,48	117,76
43,0	73,52	43,57	67,97	59,0	100,87	59,77	93,26	75,0	128,23	75,99	118,55
43,5	74,37	44,07	68,76	59,5	101,73	60,28	94,05	75,5	129,08	76,49	119,34
44,0	75,23	44,58	69,55	60,0	102,58	60,79	94,84	76,0	129,94	77,00	120,13
44,5	76,08	45,08	70,34	60,5	103,44	61,30	95,63	76,5	130,79	77,51	120,92
45,0	76,95	45,59	71,13	61,0	104,30	61,80	96,42	77,0	131,65	78,01	121,71
45,5	77,80	46,10	71,92	61,5	105,15	62,31	97,21	77,5	132,50	78,52	122,50

In der ersten Columne dieser Tabelle finden sich die Procente vom Natron, nach dem richtigen Atomgewichte $NaO = 31$ berechnet. Diese Zahlen stimmen mit den in Frankreich gebräuchlichen Gay-Lussac'schen Graden überein. Die zweite Columne giebt die diesen Natronquantitäten entsprechenden Mengen von NaO,CO_2 an. In der dritten Columne finden sich die NaO-Procente, berechnet nach dem im englischen Sodahandel noch gebräuchlichen alten Atomgewichte $NaO = 32$. Die Zahl der vierten Columne endlich enthält die entsprechenden Decroizilles'schen Grade, welche angeben, wie viele Theile Schwefelsäure-Monohydrat SO_3,HO von 100 Th. der untersuchten Substanz neutralisirt werden.

2. *Chlorimetrische Tabelle.*

Französische Grade	Englische Grade	Französische Grade	Englische Grade	Französische Grade	Englische Grade	Französische Grade	Englische Grade	Französische Grade	Englische Grade	Französische Grade	Englische Grade
63	20,02	74	23,51	85	27,01	96	30,51	107	34,00	118	37,50
64	20,34	75	23,83	86	27,33	97	30,82	108	34,32	119	37,81
65	20,65	76	24,15	87	27,65	98	31,14	109	34,64	120	38,13
66	20,97	77	24,47	88	27,96	99	31,46	110	34,95	121	38,45
67	21,29	78	24,79	89	28,28	100	31,78	111	35,27	122	38,77
68	21,61	79	25,10	90	28,60	101	32,09	112	35,59	123	39,08
69	21,93	80	25,42	91	28,92	102	32,41	113	35,91	124	39,40
70	22,24	81	25,74	92	29,23	103	32,73	114	36,22	125	39,72
71	22,56	82	26,06	93	29,55	104	33,05	115	36,54	126	40,04
72	22,88	83	26,37	94	29,87	105	33,36	116	36,86	127	40,36
73	23,20	84	26,69	95	30,19	106	33,68	117	37,18	128	40,67

Die französischen Grade drücken aus: wie viel Liter Chlorgas ein Kilogrm. Chlorkalk bei 0^0 und 760^{mm} zu liefern vermag, und die englischen Grade: wie viel Gewichtstheile wirksames Chlor in 100 Gewichtstheilen Chlorkalk enthalten sind. (*Chem. News XIX. 111.*)

Ueber Nitroglykose,

von

CAREY LEA.

Die Substitution durch Salpetersäure findet beim Zucker nicht so leicht statt, wie bei der Cellulose. Die Säuren müssen stärker sein und die Temperatur niedriger. Auch scheint sich der Zucker erst zu lösen und dann als ein grauer Teig wieder abzuscheiden, der beim Waschen in Wasser fast weiss wird.

Bei einem Versuche, Nitroglykose mit Salpeter und Schwefelsäure darzustellen, ein Verfahren, das bei der Cellulose so leicht zum Ziele führt, wurden nur etwa 2—3 p. c. des Zuckers umgewandelt. Dagegen findet die Reaction leicht statt mit einem erkalteten Gemische von Schwefelsäure und starker Salpetersäure und die Ausbeute ist beträchtlich. Die Salpetersäure muss so stark als möglich sein. Gute Resultate erhält man bei Anwendung gleicher Volumen rauchender Schwefelsäure, gewöhnlicher Schwefelsäure und Salpetersäure von 1,5 Dichte; in das Gemisch wird der gepulverte Zucker eingerührt und der dünne Brei gerührt, bis sich teigige Massen abscheiden, die dann in kaltes Wasser geworfen werden. Die rückständige Säure kann noch zu einer Darstellung gebraucht werden, doch ist die Ausbeute viel geringer. Die Nitroglykose muss möglichst schnell

in Wasser ausgeknetet werden; bleibt sie 10—15 Minuten liegen, so wird sie grünlich und fängt an sich zu zersetzen. Sie hält die Säure viel hartnäckiger zurück als Pyroxylin und kann auch durch Kneten nicht vollständig davon befreit werden. Am Besten ist es noch, das rohe Product in einem Gemenge von Alkohol und Aether zu lösen und die Lösung unter starkem Rühren in viel kaltes Wasser einzutragen und dann tüchtig zu schütteln. Dabei scheint aber Substanz verloren zu gehen.

Die Nitroglykose bildet eine weisse glänzende Substanz, ist entweder teigig oder krystallinisch. Am Besten bewahrt man sie unter Wasser auf, wobei sie hart und amorph oder körnig krystallinisch wird. Sie scheint in Wasser ganz unlöslich zu sein, dagegen löste sie sich in einem Gemische von Alkohol und Aether so leicht, wie Zucker in Wasser, und kann selbst einen Syrup bilden. Ihre detonirenden Eigenschaften sind nur schwach; in trockenem Zustande brennt sie entzündet mit schwachem Blitze ab. Die Angabe von Monckloven, dass sich die alkoholische Lösung in der Wärme zersetzt und dann mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag giebt, konnte Verf. nicht bestätigen. (*Sill. Journ. 2. ser. XLV. 381.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber eine eigenthümliche Veränderung, welche die Steinkohle beim Erhitzen erleidet; von Dr. E. Richters. Erhitzt man Steinkohlenpulver, welches unter dem Exsiccator bis zum Constantbleiben des Gewichtes getrocknet ist, auf 180—200°, so nimmt dasselbe an Gewicht zu und zeigt, ohne dass sein Aeusseres eine bestimmte Veränderung erlitten, auffallend andere Eigenschaften. Folgende Tabelle giebt eine übersichtliche Zusammenstellung der analytischen Resultate der getrockneten wie auch der erhitzten Kohle. Die Kohlen a, b und c (4., 20. und 24. Flötz der Carl Georg Victor-Grube bei Waldenburg) wurden gleichzeitig 12 Stunden lang erhitzt; d, e und f (6., 8. und B-Flötz der Gustav-Grube bei Waldenburg) 20 Stunden lang, bis wohin sie an Gewicht zugenommen hatten. Nach weiterer fünfstündiger Erhitzung fand jedoch wieder eine Abnahme statt:

Kohle	Chemische Zusammensetzung der getrockneten Kohle				Chemische Zusammensetzung der erhitzten Kohle				Beim Glühen der erhitzten Kohle verbleibender Rückst.	Zusammensetzung des Glührückstandes der erhitzten Kohle				Specif. Gewicht d. getrockn. Kohle	Specif. Gewicht d. erhitzten Kohle
	C	H	O u. N	Asche	C	H	O u. N	Asche	Proc.	C	H	O u. N	Asche		
a	84,69	3,97	5,38	6,01	78,44	2,62	13,50	5,44	77,4	88,23	1,25	3,52	7,00	1,327	1,495
b	84,03	3,57	7,10	5,30	78,14	2,72	13,62	5,52	77,5	88,04	1,23	3,60	7,13	1,319	1,496
c	86,99	4,26	4,97	3,78	77,98	2,55	14,28	5,19	78,1	90,67	1,15	3,64	4,54	1,280	1,479
d	81,52	4,34	10,44	3,70	72,66	2,39	21,93	3,02	67,54	89,10	0,65	5,72	4,53	1,288	1,469
e	82,12	4,64	10,88	2,36	74,32	2,82	20,75	2,11	68,52	91,77	0,83	4,40	3,00	1,275	1,453
f	79,59	4,74	10,75	4,92	70,84	6,63	21,50	5,03	67,59	87,03	0,90	5,46	6,61	1,299	1,471

Die Aenderung der Kohle besteht demnach zunächst in einer Zunahme des specifischen Gewichts und ferner in einer Abnahme von Kohlenstoff und Wasserstoff, verbunden mit einer erheblichen Zunahme des Sauerstoffes. Letzterer ist wahrscheinlich zum Theil chemisch gebunden. Die Kohle giebt beim Glühen im Tiegel *keine Koaks*, selbst wenn die ursprüngliche Kohle zu der vorzüglichst backenden gehörte. Bei raschem Glühen tritt ein starkes Aufbrausen ein; die entweichenden Gase brennen mit nicht leuchtender, durchaus nicht russender Flamme. Die bei der trockenen Destillation zuerst auftretenden Producte röthen Lakmus stark und dauernd. Die Kohle verhält sich also in dieser Beziehung wie Holz oder Torf und Braunkohle; erst später treten alkalisch reagirende Dämpfe auf. Theer entsteht durchaus nicht. (*Polyt. J. CXC. 398.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 6. **Chemisches Central-Blatt.** 9. Februar 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Vorlesungsversuche, von J. SCHORAS. Quecksilberchlorid wird durch Oxalsäure beim Kochen nur schwach getrübt; in *directem Sonnenlichte* aber beginnt nach einigen Minuten die Ausscheidung von Quecksilberchlorür in perlglänzenden Blättchen. Aus einer Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure wird das Berlinerblau im directen Sonnenlichte plötzlich vollständig gefällt. Eine mit Weinsäure versetzte Lösung von Eisenchlorid entfärbt sich im Sonnenlichte vollständig; eine Lösung von weinsaurem Eisenoxyd setzt im Sonnenlichte bald ein krystallinisches gelblich grünes Pulver ab. Eine Collodiumplatte, die mit weinsäurehaltigem Eisenchlorid getränkt und im Dunkeln getrocknet worden ist, erlangt an den vom Lichte getroffenen Stellen die Fähigkeit, fein zertheilte Körper (Graphitpulver, Englisch-Roth etc.) mit grosser Energie und andauernd zurückzuhalten; die Menge des Pulvers, das zurückgehalten wird, hängt ab von der Intensität der Insolation. — *Calcium- und Magnesium-Platincyanür* und andere ähnliche Salze verlieren schon in nicht hoher Temperatur ihr Krystallwasser und werden weiss, nehmen es aber nach dem Erkalten wieder auf. Mit dem Magnesiumsalze getränktes Papier ist trocken lebhaft roth, wird in schwacher Wärme weiss und in der Kälte bald wieder roth; das Calciumsalz färbt canariengelb; ein einmaliges Anhauchen des durch Erwärmen entfärbten Papiers bringt die ursprüngliche Farbe wieder hervor. Papier, das mit einem Gemenge von Barium- und Kaliumplatincyanür getränkt ist, erscheint lufttrocken gelb und wird beim Erwärmen orange, roth, gelblichweiss; beim Erkalten treten die Farben in umgekehrter Ordnung auf. Lithium-Platincyanür ist gelblichweiss; das Ammoniumsalz wird beim Eindampfen rothbraun. Mit Calciumplatincyanür getränktes und durch Erwärmen entfärbtes Papier könnte zum Nachweise von Wasserdampf verwendet werden. Die aufgezählten Salze sind giftig. *(Ber. ch. G. III. 13.)*

Kalium und Natrium lösen sich mit bedeutender Wärmeentwickelung in Quecksilber, und dieser Verlust an Arbeitswärme muss nach der Ansicht von J. W. GUNNING seinen Ausdruck finden in Verminderung des *chemischen Wirkungsvermögens*. Kalium und Natrium besitzen dem entsprechend in der Legirung eine schwächere Affinität, als im freien Zustande; sie oxydiren sich weniger leicht an der Luft, zersetzen das Wasser weit schwieriger, sind weniger elektropositiv geworden und in der Spannungsreihe dem Eisen und Zink näher gerückt und fällen diese Metalle aus ihren Lösungen, statt Wasser zu zersetzen. Aus dem Verhalten der Amalgame gegen Metalllösungen darf man nicht auf den Charakter des in der Legirung enthaltenen Metalles schliessen; wenn nun Ammoniumamalgam aus Kupfer- und Eisenlösungen nicht die Metalle fällt, sondern in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zersetzt wird, so folgt nicht, dass NH_4 nicht existirt (LANDOLT),

sondern dass sich das NH_4 in isolirtem Zustande in Quecksilber unter Wärmeabsorption lösen würde. Da Kalium- und Natriumamalgam in Ammoniaksalzen Ammonium-Amalgam bilden, so ist das Ammonium ein verhältnissmässig sehr negatives Metall; durch seine Lösung in Quecksilber wird es aber dem Kalium und Natrium so nahe gebracht, dass es wie diese eher Wasser als gelöste Salze zersetzt. Diese mechanische Auffassung der chemischen Affinität erklärt auch, warum Natriumamalgam durch die entsprechende Menge Wasser in geschlossenen Röhren selbst binnen 2 Jahren nicht vollständig zersetzt, das chemische Wirkungsvermögen des Natriums durch Druck bewältigt wurde. Auch verschiedene Dichtigkeitszustände eines und desselben Körpers können auf verschiedenen Gehalt an Wärme zurückgeführt werden, und lässt sich von ihnen eine verschiedene chemische Intensität erwarten; auch von der Dichtigkeit des Zinks hängt die Leichtigkeit ab, mit welcher es Säuren zersetzt; Kalkspathproben von ungleicher Dichtigkeit entwickeln mit Essigsäure unter Druck ungleiche Mengen Kohlensäure. *(Ber. ch. G. III. 19.)*

* Discussion über einen Vortrag Williamson's über Atomtheorie *(Journ. chem. soc., 2. ser., VII. 433.)*

* Deville, H. Sainte-Claire, über den status nascendi. *(C. r. LXX. 20.)*

Trève, Wirkung des Magnetismus auf die Gase. *(C. r. LXX. 36.)*

* *Aethylverbindungen des Thalliums* darzustellen, gelang Chr. Hansen nicht durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Thalliumchlorür, von Jodäthyl oder Zinkäthyl auf metallisches Thallium, und von Jodäthyl auf eine Legirung von 6 Th. Thallium und 1 Th. Natrium. Auch gelang es nicht, ein reines Product abzuscheiden, als Zinkäthyl in die von Nicklès erhaltene Verbindung von Thalliumtrichlorid mit Aether, $TlCl_3, 2\,C_4H_5O\,HCl + 2\,HO$, eingetragen wurde. *Thalliumdiäthylchlorür*, $Tl(C_2H_5)_2Cl$, entstand jedoch beim Schütteln des Products der erwähnten Reaction mit Salzsäure in seidenglänzenden Schuppen; bei plötzlichem Erhitzen zersetzt es sich unter Explosion in $TlCl$, C_2H_4 und C_2H_6. Mit schwefelsaurem Silber giebt die Verbindung $[Tl(C_2H_5)_2]_2SO_4$, mit salpetersaurem Silber $Tl(C_2H_5)_2NO_3$. *(Ber. ch. Ges. III. 9.)*

* P. Barfoed beschreibt das neutrale und 3 basische *Bleisalze der Ameisensäure*. Ein basisches Salz, $C_2HO_3, 3\,PbO$, ist schon von Berthelot wahrgenommen worden. Das zwei- und das dreibasische Salz erhielt Verf. durch Behandeln (Kochen) des neutralen Salzes mit der entsprechenden Menge Bleioxyd, das einbasische entsteht beim Kochen des neutralen Salzes mit überschüssigem Bleioxyd. Sie sind in Alkohol unlöslich und lassen sich so von dem (zweibasisch) essigsauren Blei trennen. Auch die Propionsäure, Buttersäure, Baldriansäure und Capronsäure nehmen beim Kochen mit Wasser und Bleioxyd alkalische Reaction an und die dabei gebildeten Salze sind in Alkohol löslich. — Durch Fällen von zweibasisch ameisensaurem Blei mit überschüssigem Glaubersalze entsteht ein Niederschlag von *zweibasisch schwefelsaurem Blei*. *(J. pr Ch., CVIII. 1.)*

* Erhitzt man *Orthoameisenäther*, $CH(OC_2H_5)_3$, einige Stunden *mit Acetamid* $2(C_2H_3O\,NH_2)$ auf 180°, so entsteht nach H. Wichelhaus Alkohol und *Methenyldiacetyldiamin*. $CH{NH(C_2H_3O) \atop N(C_2H_3O)}$, in würfelförmigen Krystallen; durch heisses Wasser wird es in das essigsaure Salz einer zweisäurigen Basis, $CH{NH_2 \atop NH}$, *Amidomethenylimid*, verwandelt, die auch schon neben der Acetylverbindung entsteht. Sie ist isomer mit der Gautier'schen Basis CH_4N_2, deren salzsaures Salz, CH_5N_2Cl, aber als Ammoniaksalz der Säure CNH_2Cl betrachtet werden kann, die durch directe Vereinigung von Salzsäure und Blausäure entsteht. Die neue Basis von Wichelhaus zeigt auch keine Blausäurereactionen. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Nitrile entstehen vielleicht Homologe des Amidomethenylimids. *(Ber. ch. G. III. 2.)*

Bei der *Darstellung von Chloralhydrat* bemerkten G. Streit und B. Franz, dass Chlor beim Einleiten in Alkohol im *directen* Sonnenlichte unter Feuererscheinung und Ansteigen der Temperatur Abscheidung von Kohle bedingt. Dieselbe Wirkung wie das directe (oder gespiegelte) Sonnenlicht, hatte Magnesiumlicht, ferner das Licht, welches beim Verbrennen eines Gemenges von Stickoxyd und Schwefelkohlenstoffdampf auftritt, elektrisches Licht und das Licht von auf schmelzendem chlorsauren Kali verbrennendem Schwefel. *(J. pr. Ch., CVIII. 61.)*

* *Silicopropionsäure*, $SiC_2H_5O_2H$, erhielten C. Friedel und A. Ladenburg durch Erhitzen des Orthosilicopropionsäureäthers, $Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_3$, mit Chloracetyl auf 180°; es bildet sich zunächst $SiC_2H_5Cl_3$, das mit Wasser Salzsäure und das Hydrat der Silicopropionsäure liefert. Sie ist im Ansehen der Kieselsäure ähnlich, verglimmt aber beim Erhitzen unter Entweichen brennbarer Gase, löst sich nicht in Wasser, auch nicht in heisser concentrirter Sodalösung, wohl aber beim Erwärmen in concentrirter Kalilauge. Von Salzsäure wird aus dieser Lösung ebenso wenig gefällt, als die Kieselsäure; beim Abdampfen mit Salmiak hinterbleibt aber ein in Wasser unlöslicher Rückstand von unveränderter Silicopropionsäure. Ihre alkalischen Lösungen werden durch Kohlensäure theilweise gefällt. *(Ber. ch. G. III. 15.)*

* Ad. Claus unterzieht die von Carius und von Wolff *(C.-Bl. 1870. 52)* über den Propylphycit gemachten Angaben einer Kritik. Das Dichlorbromhydrin erhält man beim Erhitzen von Dichlorhydrin und Brom, ebenso rein bei Gegenwart von Wasser, das Wolff ausgeschlossen wissen wollte. Aus dem Producte entsteht der Glycerinaldehyd nicht blos bei Anwendung wässriger Lösungen von Baryt, sondern auch bei Anwendung alkoholischer, Oxalsäure aber nur dann zugleich, wenn das Dichlorbromhydrin nicht rein war. Der Aldehyd nimmt unter Bildung von Glycerinsäure ausserordentlich leicht saure Reaction an; er löst auch in möglichst neutralem Zustande Baryt, der durch Kohlensäure nicht vollständig gefällt werden kann, die Flüssigkeit reagirt aber dann neutral. Bei der trockenen Destillation liefert der vermeintliche Propylphycit Akroleïn, Akrylsäure und Essigsäure. Die Existenz des Sulphophycits zieht Verf. schon deshalb in Zweifel, weil Wolff bei der Bildung desselben die Mitwirkung von Kaliumoxydhydrat annimmt, während doch nur Kaliumsulphhydrat zur Anwendung kommt. *(Ann. Ch. Pharm., CLIII. 110.)*

* Bei der Behandlung von Toluylen in ätherischer Lösung mit 1 Mol. Brom entsteht nach H. Limpricht und H. Schwanert neben (79 p. c.) Bromtoluylen, $C_{14}H_{12}Br_2$, noch ein in Aether lösliches Oel, das wesentlich aus *gebromtem Toluylen*, $C_{14}H_{11}Br$, und aus $C_{14}H_9BrO_2$ besteht; bei Anwendung von mehr Brom neben diesen Substanzen noch ein in Alkohol lösliches krystallinisches Product, $C_{14}H_8Br_2O_2$, das sich auch auf Zusatz von Brom zu dem Oele bildet. Wird die weingeistige Lösung des Oeles mit Natriumamalgam in der Wärme behandelt, so geht es in das dem Benzil isomere *Oxytoliden*, $C_{14}H_{10}O_2$, über; ausserdem finden sich noch vor Toluylen und Tolen. Das Oxytoliden ist vom Benzil völlig verschieden; durch alkoholische Kalilösung wird es nicht verändert, mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine nicht krystallisirende Sulphosäure, reducirende Stoffe sind fast ohne Einwirkung, mit Brom giebt es die bereits erwähnten Substitutionsproducte $C_{14}H_9BrO_2$ und $C_{14}H_8Br_2O_2$. Beim Behandeln des Dibromoxytolidens mit Brom wird noch mehr Wasserstoff substituirt; von den dabei erhaltenen Producten wurde $C_{14}H_6Br_4O_2$ und $C_{14}H_5Br_5O_2$ isolirt; dieselben Substitutionsproducte entstehen auch bei der Behandlung des Oxytolidens oder Dibromoxytolidens mit Phosphorbromid. Mit Phosphorchlorid erhält man aus Oxytoliden Chlorsubstitutionsproducte (mit 1, 3 und höchstens 5 At. Chlor) Das Oxytoliden bildet sich aus dem Toluylen wahrscheinlich nach $C_{14}H_{12} + 2\,H_2O + 6\,Br = C_{14}H_{10}O_2 + 6\,HBr$; Verff. ertheilen ihm die rationelle Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_4-O-CH \\ | \\ C_6H_4-O-CH \end{array}$$

(Ann. Chem. Pharm., CLIII. 121.)

Die Verbindung $C_{28}H_{20}O_2$, welche Fleischer bei der Behandlung des Thionessal mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure erhielt, hat E. Berlin als *Oxylepiden* erkannt. Durch Reduction lässt sie sich in Lepiden, $C_{28}H_{20}O$, überführen. *(Ann. Ch. Pharm, CLIII. 130.)*

Sulphocarbanilid, das beim Erhitzen in α-Triphenylguanidin, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff zerfällt, wird nach V. Merz und W. Weith im geschlossenen Rohre nur zu etwa 10 p. c. zersetzt, weil sich unter diesen Umständen gleich viel Sulphocarbanilid zersetzt und regenerirt. Sulphocarbanilid muss sich also auch aus *α-Triphenylguanidin* und CS_2 oder H_2S bilden; mit CS_2 findet die Reaction bei 160—170° statt, wobei Phenylsenföl entstand. Auch mit H_2S wird α-Triphenylguanidin bei 170° in Sulphocarbanilid (und Anilin) zersetzt. *α-Tritolylguanidin* lieferte mit Schwefelkohlenstoff viel Tolylsenföl und Sulphocarbotoluid, *Diphenyltolylguanidin* als Hauptproducte Sulphocarbanilid und Tolylsenföl. — Wird *α-Triphenylguanidin* unter Einleiten von Kohlensäure bei 250° destillirt, so entstehen in analoger Weise Anilin und Carbanilid; auch beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° gab das α-Triphenylguanidin Carbanilid (neben Anilin und Kohlensäure als weiteren Zersetzungsproducten). *(Ber. ch. G. III. 25.)* — * Durch Erhitzen von Diphenylsulphocarbamid und Naphtylamin in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd hat F. Tiemann *Naphtyldiphenylguanidin*, $C_{23}H_{19}N_3$, dargestellt, ebenso durch Erhitzen von Phenyltolylsulphocarbamid mit Naphtylamin u. s. w. das *Naphtyltolylphenylguanidin*, $C_{24}H_{21}N_3$. Mit Toluylendiamin gab Diphenylsulphocarbamid ein verdoppeltes Guanidin: *Tetraphenyltoluylendiguanidin* (Dicarbotetraphenyltoluylenhexamin). Durch mehrstündiges Erhitzen von Toluylendiamin mit 2 Mol. Eisessig am Rückflusskühler entstand das *Diacettoluylendiamin*, $C_{11}H_{14}N_2O_2$, das Koch aus Toluylendiamin und Essigsäureanhydrid erhielt; durch rauchende Salpetersäure wird es in der Kälte nitrirt. *(A. a. O. 7)*.

* Nach A. de Aguiar wird *Dinitronaphtalin* durch Jodphosphor sehr leicht zu *Naphtyldiamin*, $C_{10}H_6(NH_2)_2$, reducirt; seine neutralen Salze sind schwerer löslich als die basischen. Das neutrale jodwasserstoffsaure β-Naphtyldiamin verliert im trockenen Zustande oder im Lichte Jodwasserstoff und wird gelb, roth und endlich schwarz; beim Erhitzen giebt es Jod und Jodwasserstoff ab, es bildet sich ein Sublimat, ein braunes Oel destillirt über und es bleibt ein kohliger Rückstand. Silber- und Platinsalze werden sogleich reducirt; die Alkalien geben einen weisslichen, sich an der Luft färbenden, schmelzbaren Niederschlag. Oxalsäure fällt aus der concentrirten Lösung einen rothen Körper, der an der Luft noch an Feuer gewinnt. Das neutrale schwefelsaure Salz wird durch rauchende Salpetersäure

geschwärzt, unterchlorigsaures Kali giebt einen blauen, an der Luft roth werdenden Niederschlag, salpetrigsaures Kali einen zinnoberrothen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol oder Aether mit gelbrother Farbe löslichen. Das α-Naphtyldiamin ist dem β-Naphtyldiamin sehr gleich. Eisenchlorid färbt das neutrale jodwasserstoffsaure Salz erst roth, dann violet, endlich schwarz. Unterchlorigsaures Kali färbt die Lösung des neutralen schwefels. Salzes violet, im Ueberschusse roth, während sich rothe Flocken abscheiden; auf Zusatz von Salzsäure nimmt die Flüssigkeit ihre frühere Farbe wieder an, und es erscheint ein blauer Niederschlag, der an der Luft dunkler wird. Rauchende Salpetersäure bringt eine schöne rothe Färbung hervor, salpetrigsaures Kali verhält sich gegen verdünnte Lösungen wie die rauchende Salpetersäure; Lösungen aber, die noch suspendirte Krystalle enthalten, werden violet und setzen einen prachtvoll violetten Niederschlag ab, der jedoch bald dunkler und endlich schwarz wird. Das chlorwasserstoffsaure Salz giebt dieselben Reactionen, wie das schwefelsaure, nur erzeugt unterchlorigsaures Kali (sowie auch Chlor) sogleich den violetten Niederschlag. *(Ber. ch. G. III. 27.)* — M. Ballo hat gefunden, dass *Fuchsin beim Erwärmen mit Monobromnaphtalin* ($C_{10}H_7Br$) einen *violetten Farbstoff* giebt, der weder in festem Zustande, noch in der alkoholischen Lösung, noch auf Wolle oder Seide fixirt dem Hofmann'schen Violet nachsteht. Die gesättigte alkoholische Lösung desselben ist undurchsichtig, tief violet, beinahe schwarz; in festem Zustande besitzt er das Ansehen des Fuchsins. Sein Färbevermögen steht dem des Dinitronaphtols kaum nach. Durch Zusatz von wenig Salzsäure wird die alkoholische Lösung blau, bei weiterem Zusatze schön dunkelgrün. Die Bildung ist der anderer Farbstoffe mit Fuchsin analog. Einen Farbstoff von denselben Eigenschaften erhält man beim Zusammenschmelzen von Fuchsin mit Naphtylamin als kupferglänzende Masse. Wurde Fuchsin mit 1—3 Mol. Bromnaphtalin (oder Naphtylamin) behandelt, so entstand kein blauer, sondern blos der violette Farbstoff, und es blieb viel Bromnaphtalin übrig. Die kupferrothe Farbe des zweiten Products rührt daher wohl blos von beigemengtem Naphtylamin her. Verf. ist auch der Ansicht, dass im Rosanilin nur ein Atom Wasserstoff durch $C_{10}H_7$ ersetzt wird. Die Oxydation eines Gemisches von 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Naphtylamin (eine dunkelrothe Lösung) mit Arsensäure führte nicht zu befriedigenden Resultaten. *(Polyt. J. CXCV. 82.)*

* N. Menschutkin beschreibt die von ihm aus cyansaurem Kali und Amidosäuren dargestellten *Uraminsäuren (C.-Bl. 1869. 872)* ausführlich, und knüpft hieran theoretische Erörterungen. *(Ann. Ch. Pharm. CLIII. 83.)*

* Maumené, Ueber den Invertzucker. *(C. r. LXX. 53.)*

* Schaer, Ed., Nachtrag zu den Beobachtungen über die Guajakkupfer-Reaction. *(Ber. ch. Ges., III. 21*; vgl. *C.-Bl. 1870. 67.)*

* O. Hesse beschreibt eine Anzahl von Basen, die neben den bekannten *im Opium* enthalten sind. Der wässrige Opiumauszug wird mit Soda oder Kalk im Ueberschusse gefällt, mit Aether geschüttelt, dem Aether mit Essigsäure die Basen entzogen, die saure Lösung langsam in mässig verdünnte Kali- oder Natronlauge eingerührt, nach 24 Stunden der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat nach dem Uebersättigen mit Salzsäure *sogleich* wieder mit Ammoniak übersättigt. Die Flüssigkeit wird sammt dem Niederschlage mit Chloroform, dieses mit Essigsäure behandelt und die Lösung mit Ammoniak neutralisirt, wobei ein Niederschlag entsteht, welcher das *Lanthopin* ($C_{23}H_{25}NO_4$) enthält. Nach 24 Stunden trägt man die Flüssigkeit in Kalilauge ein; sie wird von Codeïn getrübt, das durch dreimaliges Schütteln mit Aether entfernt wird. Die Lösung enthält noch Mekonidin, Codamin, Laudanin und die Basis x, die an den Aether erst übergehen, wenn sie durch Salmiak frei gemacht werden. Bei recht langsamer Verdunstung des Aethers krystallisirt zuerst *Laudanin* ($C_{20}H_{25}NO_3$); wäscht man die Mutterlauge nach Zusatz von etwas Aether mit einer Lösung von doppeltkohlens. Natron, so krystallisirt darauf *Codamin* ($C_{19}H_{23}NO_3$). Säuert man die Mutterlauge von diesem mit Essigsäure an und sättigt sie mit Kochsalz, so fällt salzsaures *Mekonidin* ($C_{21}H_{23}NO_4$), während die Salze der Basis vorzugsweise in Lösung bleiben; durch Lösen des harzigen Niederschlags in schwacher Essigsäure und Fällen mit Kochsalz kann man ihm die Basis völlig entziehen. Das reine Salz wird in Wasser gelöst, mit doppeltkohlens. Natron vermischt, mit Aether geschüttelt und die Lösung mit Thierkohle entfärbt; beim Verdunsten bleibt das Mekonidin als gelblicher Firniss zurück. Verf. beschreibt diese Basen sowie Verbindungen derselben, ebenso das *Thebaïn* ($C_{19}H_{21}NO_3$), aus welchem er durch Erhitzen mit Salzsäure bis gerade zum Sieden eine neue Basis, das *Thebenin* erhielt, das isomer mit dem Thebaïn, aber im Gegensatze zu diesem nicht giftig ist. Durch Kochen mit starken Säuren verwandeln sich die beiden letztgenannten Basen in das amorphe *Thebaïcin.* Endlich hat Verf. noch eine Anzahl *Papaverin*salze dargestellt. Das Codamin und das Laudanin sind homolog mit dem Codein ($C_{18}H_{21}NO_3$) und dem Morphin ($C_{17}H_{19}NO_3$), während andererseits das Papaverin ($C_{21}H_{12}NO_4$) und das Lanthopin einander homolog sind. Das Rhöagenin ($C_{21}H_{21}NO_6$) steht in einfacher Beziehung zum Papaverin, das Cryptopin ($C_{23}H_{25}NO_5$) ebenso zum Lanthopin. *(Ann. Ch. Pharm., CLIII. 47.)*

* E. A. Schmidt hat die *Cubeben* einer Untersuchung unterworfen. Frische Cubeben gaben bei der Destillation mit Wasser 14 p. c. ätherisches Oel, dessen einzelze Portionen

eine Dichte von 0,915—0,938 besassen. Alte Cubeben gaben ein Oel, das sich durch Fractioniren in ein Oel von 0,929 und von 0,937 Dichte trennen liess. Das ätherische Oel aus Cubebenstielen (Rispen) hatte eine Dichte von 0,937. Das leichte Oel siedete bei 220°, das schwere bei 250°, beide drehten links und hatten die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$; mit trockenem Chlorwasserstoff gab es die Verbindung $C_{15}H_{24}$, 2 HCl. Der *Cubebencampher* ist nur im Oele alter Cubeben (nicht in dem der Stiele) enthalten und scheint sich aus leichtem Oele zu bilden; er entspricht in der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$. Der *Schleim*, den man durch Kochen des Cubebenpulvers mit Wasser erhält, hat die Zusammensetzung $C_5H_{10}O_5$. Das *Cubebin* erwies sich nicht als Glykosid; es entsprach $C_{33}H_{34}O_{10}$. Das indifferente Cubebenharz von Bernatzik ist nur unreines, durch Behandeln mit conc. Kalilauge unlöslich gewordenes Cubebin. Verf. beschreibt ein anderes *indifferentes Cubebenharz* von der Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_5$. Das *saure Cubebenharz* (*Cubebensäure* Bernatzik) fand Verf. nach $C_{13}H_{14}O_7$ zusammengesetzt; es ist zweibasich. *(Arch. Pharm., CXCI. 1.)*

Nach G. Fleury enthält der feste Rückstand, den der ätherische Auszug des *Lärchenschwamms (Agaricus albus)* hinterlässt, wesentlich nur zwei Substanzen: *Agaricusharz*, $C_{31}H_{48}O_{10}$, und Agaricussäure, $C_{16}H_{28}O_5$. *(C. r. LXX. 53.)*

* Liebig, J. v., Ueber die Gährung und die Quelle der Muskelkraft; 1) die Alhoholgährung. *(Ann. Ch. Pharm., CLIII. 1.)*

Prillieux, Die Bewegung der Chlorophyllkörner im Lichte. *(C. r. LXX. 46.)*

Die Schwierigkeit, den *Sauerstoff frei von Stickstoff zu erhalten*, hat nach Aug. Houzeau ihren Grund darin, dass die atmosphärische Luft den Glasröhren und Apparaten sehr fest anhaftet, so dass man sie durch Waschen selbst mit sehr grossen Mengen Sauerstoff nicht entfernen kann. Daher rührte es, dass gewisse Chemiker, vorzüglich aber Williamson, die Existenz des Ozons in Abrede stellten und es mit den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs verwechselten. Fremy und Edm. Becquerel haben diesen Fehler zu vermeiden gewusst. Um die Bildung der Stickstoffoxyde (beim Elektrisiren zu vermeiden, hat Verf. die Röhren in einem schnellen Sauerstoffstrome stark geglüht; der Sauerstoff wurde aus geschmolzenem chlorsauren Kali in Retorten entwickelt, die an ihrer ganzen Oberfläche erwärmt wurden und deren Hals ganz mit geglühtem Asbest gefüllt war. Von einem Stickstoffgehalte des Sauerstoffs rührt wahrscheinlich auch die Phosphorescenz des Sauerstoffs in Geisler'schen Röhren her; Morren hat sie an ganz reinem Sauerstoffe nicht beobachtet, während sie Sarrasin annahm, obwohl er wusste, dass dem Stickoxyd diese Eigenschaft in hohem Grade eigen ist. *(C. r. LXX. 39.)*

Jodtrichlorid, JCl_3, verhält sich nach J. Philipp nicht wie die übrigen Trichloride gegen Reagentien; es giebt mit Alkalien keine jodige Säure, sondern Jodsäure unter Ausscheidung von Jod; nun giebt Einfach-Chlorjod, JCl, mit Alkalien unterjodige Säure neben Chloralkali und Jodalkali (verhält sich also wie Jod oder Chlor allein); JCl_3 verhält sich also wie ein Gemenge von JCl und Cl_2, und könnte zur Bildung von Perjodaten führen, was in der That geschieht, wenn man zu Silberoxyd in heissem Wasser die Flüssigkeit setzt, welche entsteht, wenn man in Wasser suspendirtes Jod mit Chlor löst. Chlorbrom, $BrCl_5$, wird mit Silberoxyd keine Ueberbromsäure bilden, weil ein Gemenge von Silberbromat und Silberoxyd beim Behandeln mit Chlor keine Ueberbromsäure liefert. *(Ber. ch. Ges. III. 4.)*

Um das *Silber aus alten Silberbädern* in metallischem Zustande zu gewinnen, soll man mit oxalsaurem Natron fällen und den getrockneten Niederschlag nach Zusatz von gleichviel kohlensaurem Natron erhitzen. Die Reduction findet schon in verhältnissmässig niederer Temperatur statt. *(Photogr. Arch. XI. 24.)*

Eine von Fleck angegebene Methode zur *Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwässern*, die sich nach Verf. durch Einfachheit und Sicherheit auszeichnet, beruht darauf, dass die Salpetersäure in den Wässern hauptsächlich als Kalk- oder Magnesiasalz, sehr selten als Alkalisalz vorkommt, dass sich ferner schwefelsaures Kali mit salpetersaurem Kalke zu Gyps und Kalisalpeter umsetzt, und der Salpeter beim Glühen mit organischen Körpern sein Aequivalent kohlensaures Kali liefert. Man bestimmt den Verdampfungsrückstand von 1 Liter Wasser, concentrirt ein zweites Liter in einem Porcellantiegel, dessen Wände durch Flusssäure möglichst glasurfrei gemacht worden sind, auf etwa 30 C.-C., filtrirt, wäscht aus und verdampft die Flüssigkeit mit doppelt so viel schwefelsaurem Kali und gleichviel Zucker, als das Liter festen Rückstand enthielt, in demselben Tiegel zur Trockne und glüht; den Rückstand brennt man nach dem Befeuchten mit salpetersaurem Ammoniak weiss, erwärmt ihn mit einem bestimmten Vol. Normalsalpetersäure einige Minuten auf 50° und titrirt mit Normalnatronlauge zurück. Die fehlende Säure entspricht der im Wasser vorhanden gewesenen Salpetersäure. Die Gegenwart von Magnesiasalzen könnte diese Methode unbrauchbar machen, weil es beim Glühen in Magnesia und Salzsäure zerfällt; dasselbe geschieht jedoch nicht, wenn man das Chlormagnesium mit dem doppelten Aequivalent an schwefelsaurem Kali eindampft, wahrscheinlich weil sich, unter Umsetzung der einzelnen Salze, Doppelsalze bilden, welche beim Glühen nicht verändert werden. *(J. pr. Ch., CVIII. 53.)*

Künstliche Edelsteine erhielt M. A. Gaudin durch Schmelzen von Smaragd von Limoges in einem Flussmittel: Phosphorsäure, Borsäure, Fluorcalcium, Erdoxyde, Kalk, Magnesia, Baryt u. s. w. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, die Krystallisation zu vermeiden; es bedarf dazu der Anwendung grosser Mengen Flussmittel, wodurch die Härte vermindert wird. Im Knallgasgebläse werden die flüchtigeren Antheile ausgetrieben und tritt ein schnelleres Erkalten ein, als im Tiegel, so dass die Producte viel härter werden. Verf. arbeitete nur mit Porcellangefässen und hat die Sätze durch Zusatz von Sand, Thonerde, Kaolin, Talk, Kalk u. s. w. vielfach verändert, sich aber der Formel des Granats so nah als möglich gehalten, weil dieser nach dem Schmelzen zähe ist und sich nur schwer entglast. Die Granate sind meist leichter flüssig. als die Kieselsäure und lassen sich leicht zu feinen Fäden ausziehen Vor dem Knallgasgebläse entstehen Steine von der Härte des Bergkrystalls, während die im Tiegel entstandenen nie so hart werden, ohne zu entglasen. *(C. r. LXX. 40.)*

E. Richters hat eine *Hohofenschlacke* analysirt, die sich durch ihre starke Basicität und einen auffallend hohen Gehalt an Schwefelcalcium auszeichnete; sie bestand aus 42,53 p. c. Kalk, 5,93 Magnesia, 0,22 Eisenoxydul, 0.04 Manganoxydul, 13,28 Thonerde, 33,18 Kieselsäure und 5,90 Schwefelcalcium (= 2,62 Schwefel). Die sauerstoffhaltigen Bestandtheile entsprachen der Formel $7 (2 RO, SiO_2) + 2 (R_2O_3, SiO_2)$. Die Schlacke war krystallinisch, weissgrau, zerfiel an der Luft, hatte einen deutlich hepatischen Geschmack und roch beim Zerreiben nach Schwefelwasserstoff. Das mit der Schlacke erblasene, ziemlich feinkörnige graue *Roheisen* bestand aus 93.63 p. c. Eisen, 4,02 Kohlenstoff und Graphit, 0,79 Mangan, 0,96 Silicium, 0,25 Phosphor und 0,08 Schwefel. Der Schwefelgehalt war also zwar kein ganz geringer, ging aber nicht über die gewöhnlichen Grenzen hinaus. Diese Thatsachen zeigen, dass beim Verhütten selbst sehr schwefelreichen Materials (z. B. der Schwefelkiesabbrände) bei genügender Basicität der Schlacke recht wohl ein hinreichend schwefelfreies Roheisen erhalten werden kann. *(Polyt. J., CXCV. 73.)* — Richters hat ferner in einer *Eisensau* gef. 90,04 p. c. Fe, 5,34 Cu, 0,67 Co, Spur Ni, 0,01 As, 1,64 Si, 1,46 P, 0,40 S und 72 C Sie war beim Niederschmelzen ziemlich armer, der Zechsteinformation angehöriger Schiefer gewonnen worden, welche vorwiegend aus Thon mit viel kohlensaurem Kalke bestehen und ihr Erz als kohlensaures Kupferoxyd (Malachit und Lasur) enthalten. Die Ofensau war feinkörnig, fast silberweiss, zäh, von 7,361 Dichte. *(A. a. O. 74.)*

Eine gegebene Menge Salpetersäure müsste eine unbegrenzte Menge schweflige Säure in Schwefelsäure überführen können, wenn bei der *Schwefelsäurefabrication* nicht Verluste stattfänden; doch erklärt sich die geringe Ausbeute an Schwefelsäure nicht aus diesen Verlusten allein. Leitet man schweflige Säure in Schwefelsäure von 58—60° B., welche Salpetersäure absorbirt hat, so wird nach P. W. Hofmann die Salpetersäure zu Verbindungen reducirt, die mit der Schwefelsäure die sog. Bleikammerkrystalle bilden, ohne dass sich Stickstoffoxydul bildete. Ist die Schwefelsäure dagegen verdünnt (50° B.), so bilden sich nicht unbedeutende Mengen Stickstoff oder, was für den Schwefelsäurefabrikanten dasselbe ist, Stickoxydul. Hofmann verringerte nun in der ersten Kammer (Tambour) den Dampfstrahl in der Weise, dass nur Schwefelsäure von 60° B. entstand, und brauchte nun für die Darstellung derselben Menge Schwefelsäure weniger Salpetersäure (1 Pfd. weniger auf 100 Pfd. Schwefelsäure). Sinkt die Dichtigkeit der Kammersäure unter 60° B., so erhöht man sie wieder durch Zusatz von 66° Säure. *(Ber. ch. Ges. III. 5.)*

Von Payen wird nach Freycinet ein Verfahren zur *Desinfection* des zur Beschickung der Reinigungsapparate in *den Gasanstalten benutzten Eisenoxyds* beschrieben. Um das Eisenoxydhydrat zu regeneriren, wird es an der Luft ausgebreitet, wobei die die Masse durchtränkenden Verbindungen, wie Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff, verschiedene mehr oder minder flüchtige Kohlenwasserstoffe entweichen und die Umgegend belästigen. Man lässt jetzt in London durch diese Masse, welche 48 Stunden im Gebrauche ist, ohne dass sie aus den Kästen genommen wird, 2 Stunden lang in umgekehrter Richtung (von oben nach unten) schon gereinigtes Gas streichen, wodurch ihr jene flüchtigen Substanzen entzogen werden. *(Bull. Soc. d'Encour., 1869. 602; Polyt. J. CXCV. 84.)*

Bessemer's und Martin's Stahlfabrication. *(Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing., XIII. 577; Berg- u. Hüttenm. Ztg., XXIX. 23.)*

Jouglet beschreibt das von Dodé angegebene Verfahren, welches in der Fabrik von Wailly (Aisne) zur *Fabrication von Platinspiegeln* gebraucht wird. Man löst 100 Grm. Platin in Königswasser, dampft im Sandbade zur Trockne ein, verreibt den Rückstand nach und nach (um zu starke Erhitzung zu vermeiden) mit kleinen Portionen Lavendelöl (im Ganzen 1400 Grm.), decantirt nach 8 Tagen, filtrirt und decantirt dann nach 6 Tagen nochmals. Als Flussmittel wendet man auf diese Platinverbindung an 25 Grm. Bleiglätte und 25 Grm. borsaures Blei, die mit 8—10 Grm. Lavendelöl fein zerrieben werden; diese Masse wird mit der Platinverbindung vermischt und in der Weise auf das Glas aufgetragen, dass man das Gemisch nach allen Richtungen über das Glas fliessen lässt. Nach dem vollständigen Trocknen des Ueberzugs werden die Gläser in eigenthümlich construirten Muffeln

erhitzt, in welchen das platinhaltige Harz ohne zu schmelzen und ohne Blasen zu bilden verkohlt; die schwammige Asche fixirt sich darauf und bildet einen gleichmässigen Ueberzug. Die Spiegel besitzen einen starken Glanz. Um einen Quadratmeter Spiegel darzustellen, braucht man für 1 Fr. Platin. *(C. r. LXX. 52.)*

Portlandcäment, dem statt des Sandes gestossene gusseiserne Bor- oder Feilspäne zugesetzt wurden, nahm eine so grosse Härte an, dass er mit dem Hammer nicht zerschlagen werden konnte. *(Baugewerks-Ztg.; Polyt. J., CXCV. 93.)*

Richters, E., Verwendung der Steinkohlenschiefer zur Ziegelfabrication. Verfahren zur vergleichenden Bestimmung der Backfähigkeit der Steinkohlen. *(Polyt. J., CXCV. 68.)*

P. Bolley, Neueres über künstliches Alizarin. *(Schweizer polyt. Ztschr. XIV. 145; Polyt. J., CXCV. 77; vgl. C.-Bl. 1870. 3.)*

Appretur für Seidenwaaren (aus Gummi und Zinnchlorid oder Reis und Gelatine). *(Musterztg. f. Färb., 1869. No. 21; Polyt. J., CXCV. 94)* — Als *unzerstörbare Appretur* schlägt Imbs Albumin vor. *(Musterztg. f. Färb., 1869. No. 23; Polyt. J., CXCV. 94.)*

P. Guyot hat ermittelt, dass von den *rosolsauren Salzen* nur diejenigen *giftig* sind, deren Basis giftig ist, z. B. das Barytsalz. *(C. r. LXX. 53.)*

Zur Darstellung von *Gallseife* erwärmt man 1 Pfd. Cocosöl auf 30° R., rührt dann 1/2 Pfd. Aetznatronlauge von 30° B. und dann 1/2 Pfd. erwärmten weissen, venetianischen Terpentin ein. Man lässt 4 Stunden bei gelinder Wärme stehen, erhitzt, bis die Masse klar fliesst und trägt 1 Pfd Ochsengalle sowie soviel Kernseife (1—2 Pfd.) ein, bis die Masse dem Drucke des Fingers nur wenig nachgiebt. *(Musterztg.; D. Ind.-Ztg. 1870. 26.)*

Sog. *englisches Waschpulver* besteht nach Reichardt aus gewöhnlicher Soda in zerkleinertem Zustande; *königl. bayrisches privilegirtes Waschmehl* aus gleichen Theilen gepulverter gewöhnlicher Seife und calcinirter Soda. *(Arch. Pharm., CXCI. 72.)*

Zur Darstellung von *autographischer Tinte* erhitzt man 10 Th. Jungfernwachs bis nahe zur Entzündung, trägt dann 8 Th. Seife ein, erhitzt bis sich die Masse entzündet, fügt noch 16 Th. Schellack und 8 Th. Drachenblut hinzu und lässt 5 Min. brennen. Um diese Tinte aufzulösen, kocht man sie mit 150—200 Th. Wasser. Oder man schmilzt 3 Th. Copalgummi mit etwas Oel, setzt der flüssigen Masse 5 Th. Wachs und 5 Th. Talg hinzu, zündet sie an und trägt nach einander 4 Th. Seife, 5 Schellack, 5 Mastix und 1/2 Schwefel hinzu; nach einiger Zeit löscht man die Flamme, lässt etwas erkalten, zündet wieder an und lässt auf 1/4 Vol. abbrennen; der Rückstand wird in der zehnfachen Menge Wasser gelöst. *(Lithographia; Deutsche Ind.-Ztg. 1870. 26.)*

Fischer und Stiehl, Der Verdampfungsmesser, ein Mittel zu bedeutender Kohlenersparniss. *(Polyt. J., CXCV. 86.)*

Studien über die Sauerstoffverbindungen der Halogene,

von

Herman Kämmerer in Marburg.

Um die Benennung dieser Säuren mit den jetzt herrschenden Principien der Nomenclatur in Uebereinstimmung zu bringen, schlägt Verf. folgende Namen vor:

Cl	Chlor
ClH	Chlorsäure (Chlorwasserstoffsäure)
ClHΘ	Oxychlorsäure (Unterchlorige Säure)
$ClHΘ_2$	Dioxychlorsäure (Chlorige Säure)
$ClHΘ_3$	Trioxychlorsäure (Chlorsäure)
$ClHΘ_4$	Tetroxychlorsäure (Ueberchlorsäure).

Ebenso Trioxybromsäure (Bromsäure), Tetroxybromsäure (Ueberbromsäure), Trioxyjodsäure (Jodsäure), Tetroxyjodsäure (Ueberjodsäure).

1. *Trioxybromsäure.* — Zur Darstellung wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Da bei der gewöhnlichen Methode der Darstellung (Einwirken von Brom auf Kali) 5/6 des Broms als werthloses Bromkalium verloren gehen, wiederholte der Verf. zunächst behufs der Darstellung grösserer Mengen den Versuch von Henry, bei welchem Bromkalium durch schmelzendes $KClΘ_3$ oxydirt wird. Allerdings entsteht hierbei trioxybromsaures Kalium, allein in Folge der von Rammelsberg schon beobachteten leichten Zersetzbarkeit dieses Salzes bei einer Temperatur,

die der der Säurebildung überaus nahe liegt, ergeben sich Schwierigkeiten, die nicht ganz zu umgehen waren. Verhältnissmässig am besten gelingt der Versuch noch, wenn man in einem Porcellantiegel 10 Gr. $KClO_3$ bei möglichst niedriger Temperatur zum Schmelzen bringt und dann die berechnete Menge (oder besser noch weniger) KBr in kleinen Portionen unter Umrühren einträgt, so lange erhitzt, bis die Masse teigig geworden ist und die Bildung grosser Blasen beginnt. Indess bleibt auch hier die Ausbeute hinter der erwarteten Menge zurück. Das aus der Schmelze durch Umkrystallisiren gewonnene Salz erwies sich als rein. — Besser gelingt die Darstellung, wenn man Brom auf oxychlorsaures Kalium wirken lässt. Man behandelt eine Lösung von kohlensaurem Kalium so lange mit Chlor, bis das Aufbrausen beginnt. In die Lösung, welche jetzt neben saurem kohlensauren Kalium freie Oxychlorsäure enthält, wird Brom eingetragen. Das Brom oxydirt sich zu $HBrO_3$, und das dabei frei werdende Chlor wirkt auf das noch unzersetzte kohlensaure Kalium ein, indem wiederum Oxychlorsäure entsteht, während sich unter Entweichen von Kohlensäure Chlorkalium bildet, so dass schliesslich die der ganzen Menge des angewandten kohlensauren Kaliums entsprechende Menge Oxychlorsäure zur Verwendung kommt. Man braucht demnach auf 6 K_2CO_3: 2 Br.

Durch Einleiten freier Cl_2O in unter Wasser geschichtetes Brom lässt sich die *freie Säure* direct darstellen. Leichter noch erhält man die freie Säure durch Zersetzung des Silbersalzes mittels Brom. Man erwärmt das Salz in einer gut schliessenden Stöpselflasche im Wasserbade gelinde und fügt unter Schütteln so lange Brom hinzu, bis dieses nicht mehr verschwindet. (Das dabei abgeschiedene Bromsilber verwandelt der Verf. durch Behandlung mit K_2S zuvörderst in Ag_2S und oxydirt letzteres durch HNO_3.) Die so gewonnene Säure liess sich ohne Rückstand verdampfen und erwiess sich bei der Analyse mittels H_2SO_3 (CALVERT) als völlig rein.

Bei gewöhnlichem Luftdrucke ist die wässrige freie Trioxybromsäure nicht unzersetzt flüchtig. Es bildet sich bei ihrer Destillation wahrscheinlich eine niedrigere Sauerstoffverbindung des Broms, die sehr leicht zersetzbar ist und vielleicht schon bei längerer Berührung mit Wasser oder Luft wieder in Trioxybromsäure und Brom oder Bromwasserstoff zerfällt. Im Vacuum dagegen lässt sich die wässrige Säure concentriren. Eine 4,27procentige Lösung zur Hälfte abdestillirt hinterlässt eine 5,92procentige Lösung, und diese wiederum zur Hälfte destillirt eine solche von 13,19 p. c. Bei weiter fortgesetzter Destillation zerfällt letztere aber unter starkem Aufwallen plötzlich; nur im Vacuum der Luftpumpe kann die 13proc. Lösung ohne Zersetzung weiter concentrirt werden. Verf. erhielt als Rückstand eine Lösung von der Formel $HBrO_3 + 7 H_2O$ (gef. 31,35, ber. 31,37 — 31,35 Br). Hiernach scheint ein bestimmtes Hydrat von dieser Formel zu existiren.

Die Siedepunkte der verschiedenen Trioxybromsäurelösungen konnten nicht festgestellt werden. Das Thermometer stieg niemals über 100°.

2. *Trioxychlorsäure.* — Die wässrige Lösung der reinen Säure, erhalten durch Zersetzung von $Ba(ClO_3)_2$ zersetzt sich beim Erwärmen an freier Luft, lässt sich aber im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls bis zu einem Hydrate von der Formel $HClO_3 + 7 H_2O$ concentriren (gef. 16,85, ber. 16,88 p. c. Cl). Spec. Gew. 1,282 bei 14,2°. Versucht man noch weiter im Vacuum über Schwefelsäure zu concentriren, so tritt plötzlich Zersetzung ein. Dieser Punkt scheint dem Hydrate $2 HClO_3 + 9 H_2O$ zu entsprechen.

Siedepunktsbestimmungen der Lösungen dieser Säure waren ebenfalls unmöglich; auch hier stieg das Thermometer nicht über 100°.

3. *Trioxyjodsäure.* — Zersetzt man trioxyjodsaures Barium mit kohlensaurem Ammonium, so erhält man das sehr leicht und schön krystallisirende trioxyjodsaure Ammonium. Aus diesem wird das Silbersalz und hieraus durch Zersetzung mit Jod (wie oben bei der Trioxybromsäure) die freie Säure dargestellt.

Die wässrigen Lösungen dieser Säure *sieden merkwürdiger Weise in allen Concentrationsverhältnissen genau bei 100°.* Bei 13° löst 1 Th. Wasser 1,874 Th. $J_2\Theta_5$. Diese Lösung ist zähflüssig, verwandelt Papier in eine Art vegetabilisches Pergament, krystallisirt bei —17° in hexagonalen Tafeln, welche bei —15° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $2HJ\Theta_3 + 9H_2\Theta$. (Gef. 49,58; ber. 49,42 p. c. J.) Spec. Gew. 2,1269 bei 90°.

Das krystallisirte Anhydrid der Trioxyjodsäure fand der Verf. = 4,7987 (nach FILHOL 4,250); daraus berechnet sich das Atomvolumen von $J_2\Theta_5$ = 69,60. Durch weitere Dichtigkeitsbestimmungen der verschiedenen Hydrate, verglichen mit den Dichtigkeiten der entsprechenden Trioxychlorsäurehydrate, ergab sich das Resultat, dass beide Verbindungen gleiche Atomvolumina haben, nämlich:

Formel des Hydrats	Gehalt an Anhydrid in Procenten	Atom-gewicht	Specif. Gewicht	Atom-volumen
$HCl\Theta_3 + 7H_2\Theta$	35,73	210,5	1,262	166,7
$HJ\Theta_3 + 7H_2\Theta$	55,3	304	1,8256	165,4
$HCl\Theta_3 + 15H_2\Theta$	21,29	354,5	1,161	305,2
$HJ\Theta_3 + 15H_2\Theta$	37,44	446	1,489	299,5
$HCl\Theta_3 + 20H_2\Theta$	16,98	444,5	1,128	394,2
$HJ\Theta_3 + 20H_2\Theta$	31,16	536	1,389	391,6

(Zur Vergleichung wurden auch Dichtigkeitsbestimmungen von den wässrigen Lösungen der drei Wasserstoffverbindungen HBr, HJ und HCl ausgeführt, welche ergaben, dass für diese Lösungen eine Gleichheit des Atomvolumens nicht angenommen werden darf. Dies scheint nach dem Verf. daher zu rühren, dass die drei Wasserstoffsäuren sich nicht mit gleich vielen Molekülen $H_2\Theta$ zu Hydraten verbinden.)

4. *Affinitätsverhältnisse der Halogene in ihren Sauerstoffverbindungen.* — Bekanntlich stehen in allen Verbindungen von Cl, Br und J, welche sich von den Wasserstoffverbindungen dieser Elemente herleiten, die Affinitäten derselben im umgekehrten Verhältnisse der Atomgewichte, d. h. Jod wird durch Brom und dieses durch Chlor ausgeschieden. Dagegen theilte MILLON mit, dass Jod, welches auf Trioxychlorsäure wirkt, diese in Trioxyjodsäure verwandelt; der Verf. hat deshalb Versuche angestellt, um zu prüfen, ob das Chlor auch in den übrigen Sauerstoffverbindungen durch Jod oder Brom ersetzt werden könne, woraus sich folgendes Resultat ergab: „Die Affinitätsverhältnisse der Halogene im an Sauerstoff gebundenen Zustande gegenüber den Halogenmetallen sind dieselben, welche unter den letzteren gelten; d. h. die Stärken der Affinitäten sind proportional der Grösse der Atomgewichte.“

5. *Tetroxyjodsäure.* — Mischt man heisse Lösungen von neutralem (1-metallischen) tetroxyjodsauren Kalium $K(J\Theta_4)$ und salpetersaurem Barium und erhitzt kurze Zeit, so entsteht nach dem Erkalten kein Niederschlag, die Flüssigkeit aber reagirt stark sauer. (Wenn man nach der Mischung nicht fortfährt, noch kurze Zeit zu erhitzen, so kann ein Niederschlag erfolgen, weil dann die Reaction nur theilweise eingetreten ist. Hieraus erklärt sich der scheinbare Widerspruch der Beobachtung des Verf. mit den Angaben von RAMMELSBERG und BENGIESSER. Wenn man die Flüssigkeit mit der entsprechenden Menge von essigsaurem Kalium oder Natrium mischt, so entsteht ein amorpher, nicht ganz unlöslicher Niederschlag, welcher der Analyse zufolge die Formel $BaH_3(J\Theta_6)$ hat (gef. 37,85—37,71; ber. 37,75 p. c. Ba) und jedenfalls identisch mit den von LANGLOIS entdeckten Salze $2BaO, 3HO, JO_7$ ist, während die von RAMMELSBERG gegebene Formel $Ba_2J_2\Theta_9 + 3^1/_2H_2\Theta$ 37,28 Ba verlangen würde. Das Salz entsteht nach der Formel:

$$K(J\Theta_4) + Ba(N\Theta_3)_2 + 2H_3\Theta = BaH_3(J\Theta_6) + K(N\Theta_3) + H(N\Theta_3)$$

(hiernach lässt sich das 2-metallische tetroxyjodsaure Barium unmöglich als Anlagerung von $BaH_2\Theta_2$ an das 1-metallische Salz betrachten). Obiges Bariumsalz *lässt sich, obwohl es in Wasser nicht ganz unlöslich ist, doch weder durch schwefelsaures, noch durch kohlensaures Kalium und Ammonium zerlegen.*

Auf ähnliche Weise entsteht aus tetroxyjodsaurem Kalium und salpetersaurem Blei das 3-metallische von LANGLOIS analysirte Bleisalz:

$$3Pb(N\Theta_3)_2 + 2KJ\Theta_4 - 4H_2\Theta = Pb_3H_4(J\Theta_6)_2 + 2K(N\Theta_3) + 4H(N\Theta_3).$$

Auch dieses Salz ist unzersetzbar durch schwefelsaure und kohlensaure Alkalien.

Zur Darstellung von $HJ\Theta_4$ empfiehlt Verf., das (braune) Silbersalz nicht mit $HN\Theta_3$, sondern mit Chlorgas zu zersetzen, welches natürlich auf das Sorgfältigste von HCl befreit sein muss. Die Zersetzung des unter Wasser befindlichen Silbersalzes findet schon in der Kälte augenblicklich statt. Auch durch Brom gelingt die Zersetzung ebenso leicht, und man kann durch Eindampfen zuerst auf dem Wasserbade und zuletzt im Vacuum bis zur Trockne absolut reines $H_5J\Theta_6$ gewinnen, da $HBr\Theta_3$ hierbei völlig zersetzt wird.

6. *Constitution der Sauerstoffverbindungen der Halogene.* — Die Existenz der polybasischen Tetroxyjodsäure $H_5J\Theta_6$ lässt die Annahme einwerthiger Halogene nicht statthaft erscheinen. Dazu kommt, dass auch durch Roscoe's Untersuchung ein 3-metallisches Cuprammoniumsalz der Tetroxychlorsäure $(NH_4)_4 Cu_3(Cl\Theta_5)_2$ bekannt geworden ist. Man wird demnach, wenn man die für diese Classe von Verbindungen jetzt allgemein geltende Betrachtungsweise auf diese Säuren anwendet, in denselben ebenso viel Hydroxylatome annehmen müssen, als Wasserstoffatome durch Metalle vertreten sind. Die „verschiedenen Sättigungsstufen" erscheinen dann als verschiedene Hydrate derselben ursprünglichen Säure, die eine völlige Analogie mit den verschiedenen Phosphorsäuren zeigen und deren Zahl auch durch Condensation und Polymerisation vergrössert wird. Man hat demnach die beiden Hydrate

$$H_5J\Theta_6 \quad \text{und} \quad H_5Cl\Theta_6$$

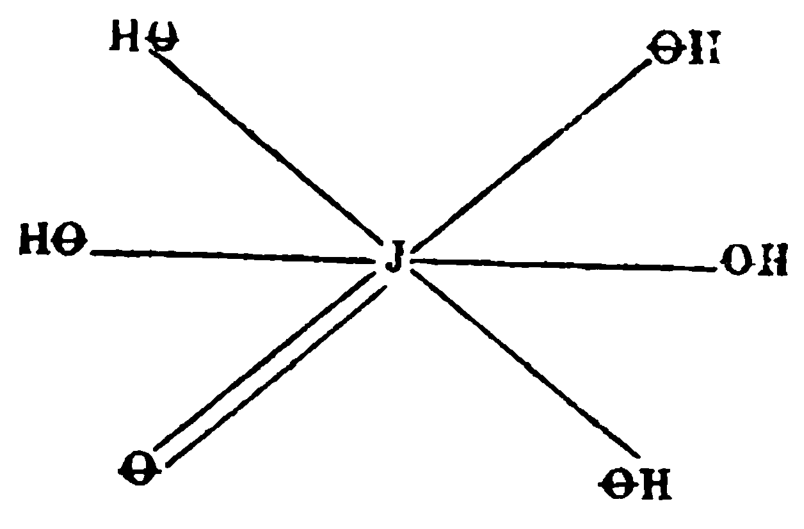
als die ursprüngliche Säure zu betrachten; das krystallisirte Hydrat $H_3Cl\Theta_5$, von dem sich das erwähnte Cuprammoniumsalz ableitet, erscheint dann als erstes Anhydrid, das Hydrat $HCl\Theta_4$ als zweites Anhydrid.

Die Salzreihe von der allgemeinen Formel $M_4J_2\Theta_9$ leitet sich von einem noch unbekannten Hydrate $H_4J_2\Theta_9$ ab, das durch Condensation zweier Moleküle der Säure unter Austritt von drei Molekülen Wasser entstanden ist analog der β Phosphorsäure.

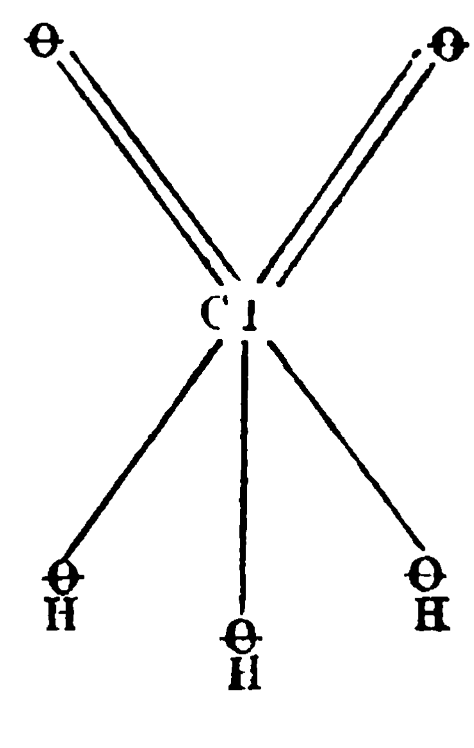
Um also für diese Hydrate und die entsprechenden Salze rationelle Formeln aufzustellen, nimmt der Verf. die Halogene als mehrwerthig an, zu welcher Annahme sich früher auch schon Andere genöthigt gesehen haben. (Schützenberger erklärt das Jod für dreiwerthig, um die Constitution der von ihm entdeckten merkwürdigen Verbindung dieses Elementes mit Acetyl und seinen Homologen erklären zu können. *Blomstrand, die Chemie der Jetztzeit etc. 166.) Freilich bleibt unter einer solchen Voraussetzung das Verhalten der Halogene in ihren Wasserstoffverbindungen unerklärt.*

Wenn Chlor und Jod siebenwerthig angenommen werden, so lassen sich für die Oxysäuren dieser Elemente folgende graphische Formeln construiren:

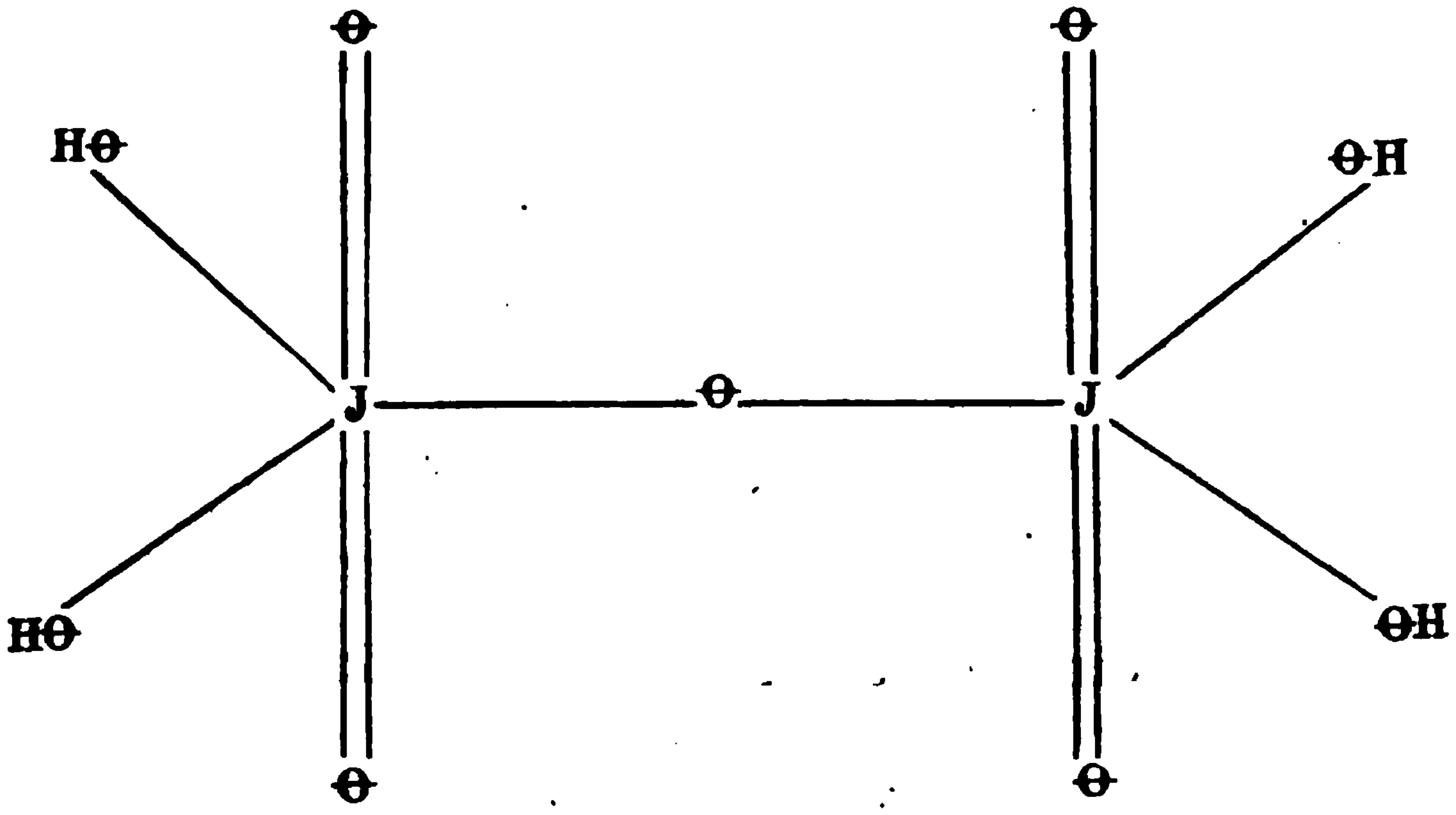
$H_5I\Theta_6$



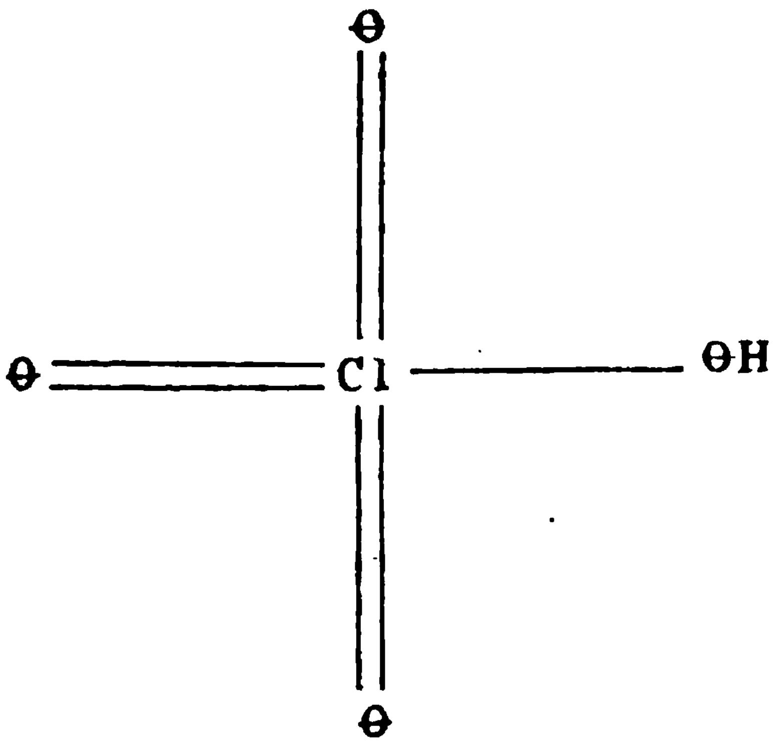
$H_3Cl\Theta_5$



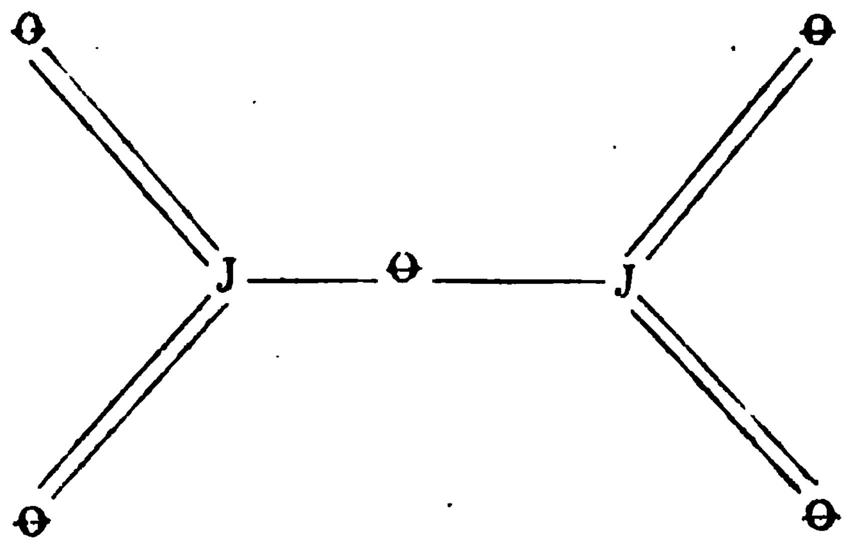
$H_4J_2Θ_9$



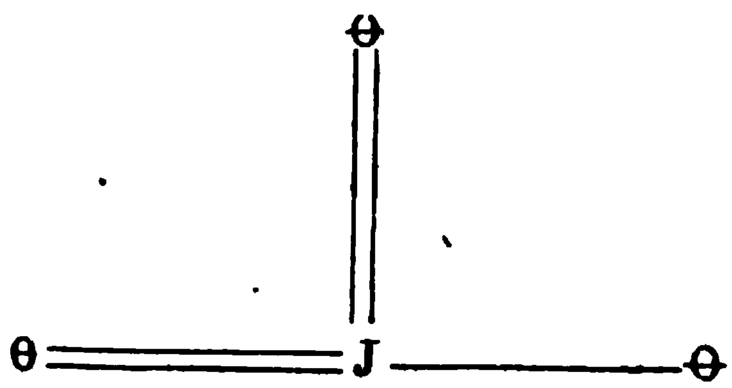
$HClΘ_4$



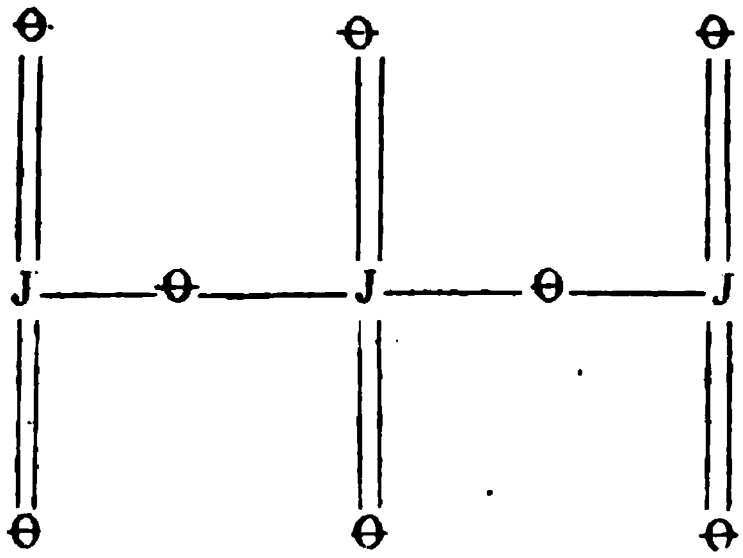
$J_2Θ_5$



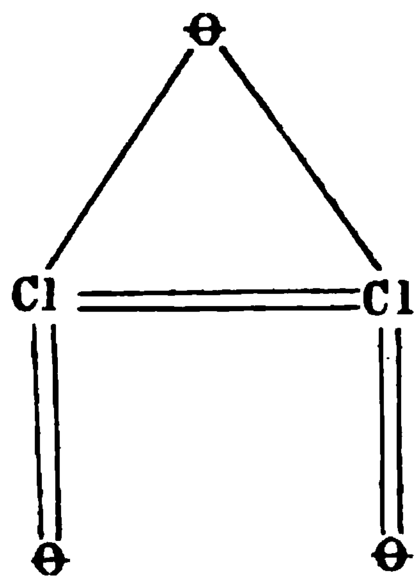
$HJΘ_3$



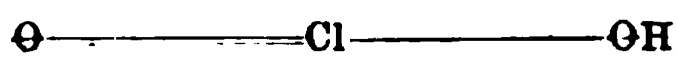
$HJ_3Θ_8$



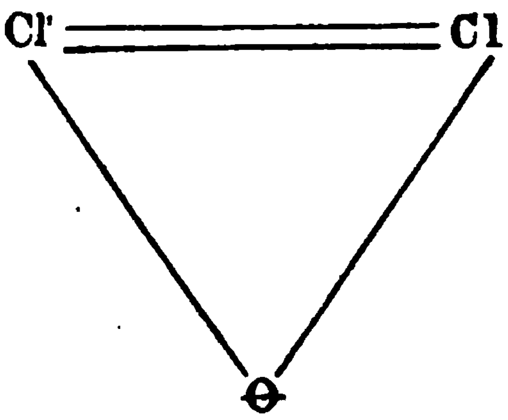
$Cl_2Θ_3$

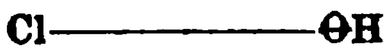


$HClΘ_2$



Cl_2O $\qquad\qquad$ HClO





(*Poggend. Ann. CXXXVIII. 190.*)

Ueber einige Doppelcyanverbindungen,

von

Dr. P. Weselsky.

Früher (*C.-Bl. 1856. 779*) hat Verf. über eine Methode zur Darstellung von Bariumplatincyanür berichtet, welche darin besteht, dass man in ein Gemenge von 2 Aequiv. kohlensaurem Baryt und 1 Aequiv. Platinchlorür, in Wasser vertheilt, Cyanwasserstoffsäure einleitet.

$$PtCl_2 + 2BaCO_3 + 4HCy = BaCy_2 PtCy_2 + BaCl_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

Nach demselben Verfahren wurden neuerdings folgende Doppelcyanüre dargestellt:

Bariumsilbercyanür, $BaCy_2,2AgCy,H_2O$. Warzenförmig vereinigte, fast farblose Krystalle. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. — *Baryumzinkcyanür*, $BaCy_2,ZnCy_2,2H_2O$. Farblose, ausserordentlich schöne, voluminöse Krystalle, bis zu $^1/_2$ Zoll Durchmesser, welche sich beim Liegen an der Luft allmälig zersetzen und mit einer pulverigen Schicht von kohlensaurem Baryt überziehen. — *Bariumpalladiumcyanür*, $BaCy_2,PdCy_2,4H_2O$. Grosse, mit dem Bariumplatincyanür isomorphe, schwach grünlich gefärbte Prismen. — *Bariumnickelcyanür*, $BaCy_2,NiCy_2,3H_2O$. Sehr schöne Krystalle von der Farbe des sauren chromsauren Kalis. — *Bariumkupfercyanür*, $BaCy_2,Cu_2Cy_2,H_2O$. Grosse farblose, der Zinkverbindung ähnliche Krystalle, die sich, an der Luft liegend, allmälig mit einem grünen Ueberzuge bedecken. — *Bariumcadmiumcyanür*, $2(BaCy_2,3CdCy_2)$. Völlig farblos, gut krystallisirend, von allen bisherigen Salzen am leichtesten zersetzbar.

Wenn man in der oben angegebenen Weise ein Gemenge von Kobaltvitriol und kohlensaurem Baryt mit Blausäure behandelt, so erhält man *Kobaltidcyanbarium*, $Ba_3Co_2Cy_{12},20H_2O$. In dieser Verbindung lässt sich das Barium leicht durch Metalle, sowie auch durch zusammengesetzte Radicale ersetzen, wenn man die Lösung mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen behandelt, sofern diese in Wasser löslich sind. Folgende Salze wurden auf diese Weise gewonnen:

Natriumkobaltcyanid, $Na_6Co_2Cy_{12},4H_2O$. Sehr grosse voluminöse Krystalle von mehr als $^1/_2$ Zoll Durchmesser. — *Ammoniumkobaltcyanid*, $Am_6Co_2Cy_{12}$. Farblose Tafeln mit einem Stiche in's Gelbliche. — *Phenylammoniumkobaltcyanid*, $(C_6H_8N)_6Co_2Cy_{12}$. Krystalle selten ganz farblos, von dem Aussehen eines mehr oder minder gefärbten Rauchtopases. — *Toluylammoniumkobaltcyanid*, $(C_7H_{10}N)_6Co_2Cy_{12},4H_2O$. Fast farblose, salpeterähnliche Krystalle. *) — *Strontiumkobaltcyanid*, $Sr_3Co_2Cy_{12},20H_2O$. Ausserordentlich grosse, solide, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle.

Noch eine dritte Reihe von Salzen, welche drei Metalle enthalten, stellte der Verf. dar, indem er gemischte Lösungen der eben beschriebenen Doppelcyanide mit einander krystallisiren liess. Es wurde hierbei immer von der Bariumkobaltverbindung ausgegangen, weil sich aus dieser das Barium so leicht durch schwefelsaure Salze anderer Metalle auswechseln lässt; so z. B. erhält man das Bariumammonium-

---

*) Wenn das Ammonium- oder das Phenylammoniumkobaltcyanid erst im Luftstrome, dann in einem Sauerstoff- und zuletzt in einem Wasserstoffstrome glüht, so hinterbleibt chemisch reiner Kobalt. Auf diese Weise hat der Verf. das Aequivalent des Kobalts bestimmt und folgende Zahlen erhalten: 29,44 — 29,38 — 29,59 — 29,54 — 29,46 — 29,55, im Mittel 29,48. Winkler berechnet, indem er Goldchlorid-Chlornatriumlösung durch Kobalt reducirte, aus der Menge des Goldes das Atomgewicht des Kobalts = 29,496. Auf demselben Wege fand der Verf. 29,42.

kobaltcyanid, wenn man eine Lösung des Bariumkobaltcyanids in zwei Hälften theilt, die eine Hälfte mit schwefelsaurem Ammonium versetzt und zur zweiten Hälfte hinzufügt. Beim Verdunsten krystallisirt nun entweder sofort die neue Tripelverbindung, wenn sie schwerer löslich als die beiden constituirenden Doppelverbindungen, oder sie bleibt in den Mutterlaugen, wenn sie leichter löslich ist, und die ersten Krystallisationen bestehen aus wechselnden Mengen der sie vereinigenden Cyanide. Um kaltes Strontium- oder Calciumkobaltcyanid mit Kalium- oder Ammoniumcyanid zu verbinden, wurde die Lösung des Bariumkobaltcyanids wieder in zwei Hälften getheilt; aus der einen durch Fällung mit Schwefelsäure Wasserstoffkobaltcyanid (Cobaltidcyanwasserstoffsäure) erzeugt und diese mit kohlensaurem Kalk oder kohlensaurer Strontia neutralisirt. Die andere Hälfte der Bariumkobaltidcyanidlösung wurde mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak behandelt und die erhaltene Lösung des Kalium- oder Ammoniumkobaltcyanids mit der des Calcium- oder Strontiumkobaltcyanids vereinigt. Auch hier fand sich nun die neue Verbindung entweder als die zuerst anschiessende oder in den Mutterlaugen verbleibende, während gewisse Antheile der einzelnen Doppelcyanüre zuerst herauskrystallisirten.

Auch diese Verbindungen sind sämmtlich von der grössten Krystallisationsfähigkeit. Sie bilden ausserordentlich leicht schön und gross entwickelte Individuen, die sich bei einiger Sorgfalt zu wahren Prachtexemplaren schichten lassen, wie etwa die Alaune.

Natriumammoniumkobaltcyanid, $(Am_4Na_2)Co_2Cy_{12}$. Eine der schwer löslichsten Tripelverbindungen dieser Reihe. — *Calciumammoniumkobaltcyanid*, $(Ca_2Am_2)Co_2Cy_{12}, 20H_2\Theta$. Schiesst aus einer gemischten Lösung von Calciumkobaltcyanid und Ammoniumkobaltcyanid zuerst an. — *Calciumkaliumkobaltcyanid*, $(Ca_2K_2)Co_2Cy_{12}, 18H_2\Theta$ Aus dem Gemische der Lösungen von Kaliumkobaltcyanid und Calciumkobaltcyanid krystallisirt zuerst eine gewisse Menge der Kaliumverbindungen. Die Mutterlaugen enthalten Calciumkaliumkobaltcyanid, welches in prachtvollen Krystallen daraus anschiesst. — *Strontiumammoniumkobaltcyanid*, $(Sr_2Am_2)Co_2Cy_{12}, 20H_2\Theta$. Bildet sich und krystallisirt wie das vorige. — *Strontiumkaliumkobaltcyanid*, $(Sr_2K_2)Cy_2Ce_{12}, 18H_2\Theta$. Aus der gemischten Lösung krystallisirt zuerst eine gewisse Menge von Kaliumkobaltcyanid und dann erst di se Verbindung. — *Bariumammoniumkobaltcyanid*, $(Ba_2Am_2)Co_2Cy_{12}, 22H_2\Theta$. Krystallisirt aus der gemischten Lösung zuerst in ausgesucht schönen Krystallen. — *Bariumkaliumkobaltcyanid*, $(Ba_2K_2)Co_2Cy_{12}, 22H_2\Theta$. Der grösste Theil bleibt in der Mutterlauge der zur Darstellung dienenden gemischten Lösung. Die Verbindung steht an Schönheit der vorigen kaum nach. — *Bariumlithiumkobaltcyanid* $(Ba_2Li_2)Co_2Cy_{12}, 30H_2\Theta$. Die wasserreichste und löslichste Verbindung in der ganzen Reihe; krystallisirt erst nach langem Stehen aus der Mutterlauge. — *Toluylphenylammoniumkobaltcyanid*, $[(C_7H_{10}N)_4(C_6H_8N)_2]Co_2Cy_{12}, 3H_2\Theta$. Zur Darstellung wurde Bariumkobaltcyanid in Wasser gelöst und die Hälfte der Lösung mit schwefelsaurem Anilin, die andere Hälfte mit schwefelsaurem Toluidin zersetzt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeiten geben vermischt und eingedunstet grosse, zu Drusen verwachsene, beryllartig gefärbte, leicht verwitternde Krystalle.

Bei der näheren Untersuchung der Verhältnisse des Bariumkobaltcyanids ist der Verf. auf zwei Verbindungen aufmerksam geworden, welche dasselbe mit Barythydrat und Chlorbarium zu bilden im Stande ist und denen gleichfalls dieselbe grosse Krystallisationsfähigkeit innewohnt, wie den bisher beschriebenen Salzen. Eine ganz analoge Verbindung liefert nun auch das Phenylammoniumkobaltcyanid, welches die Fähigkeit hat, sich mit weiteren zwei Molekülen Phenylammoniumoxyhydrat zu vereinigen.

Bariumkobaltcyanid-Barythydrat, $Ba_3Co_2Cy_{12}, BaH_2\Theta_2$, entsteht, wenn man eine Bariumkobaltcyanidlösung mit einer klaren Lösung von Aetzbaryt im Ueberschusse mischt und unter dem Vacuum der Luftpumpe verdunsten lässt. Ziemlich unbeständig, zieht Kohlensäure aus der Luft an. — *Bariumkobaltcyanid-Chlorbarium*, $Ba_3Co_2Cy_{12}, BaCl_2, 16H_2\Theta$. Krystallisirt aus einer gemischten Lösung von Bariumkobaltcyanid und Chlorbarium. Nicht so unbeständig, wie die vorige Verbindung, durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen. Bildet meistens Platten oder Tafeln. — *Phenylammoniumkobaltcyanid-Phenylammoniumoxydhydrat*, $(C_6H_8N)_6Co_2Cy_{12}\,2(C_6H_9N\Theta)$. Sättigt man eine Lösung von Phenylammoniumkobaltcyanid mit Anilin in der Wärme, so trübt sich dieselbe beim Erkalten milchig, indem sich das überschüssig aufgenommene Anilin wieder abscheidet. Die klare Flüssigkeit giebt im Vacuum der Luftpumpe schwach gefärbte, voluminöse, verwachsene Prismen; ziemlich leicht zersetzbar; das Anilin kann schon durch Kochen wieder ausgetrieben werden. *(Sitzungsber. der Wiener Akad. LX. 261.)*

Versuche über Siedverzüge,

von

G. Krebs.

Donny (1846) und Henson (1842) haben zuerst auf die Möglichkeit von Dampfkesselexplosionen in Folge von Siedverzügen hingewiesen. Neuerdings sind dieser Ansicht durch die Versuche von Dufour (*Poggend. Ann. CXXIV. 305. 1865*) neue Stützen verliehen worden. Dieser erniedrigte vermittels einer Luftpumpe den Druck allmälig und vermochte solches weit über denjenigen Punkt hinaus fortzusetzen, bei welchem das Wasser nach dem Dalton'schen Gesetze eigentlich hätte sieden müssen. Durch plötzliche Erschütterung, Einleiten von Gas, plötzlich noch weiter gehende Druckverminderung oder Erhitzung tritt dann *explosives Sieden* ein. Hiernach kann, worauf schon Arago (*Sur les explosions des machines à vapeur. Annuaire pour l'an 1830. p. 145*) hingewiesen, ein Kessel vorzugsweise leicht explodiren, wenn er einige Zeit ausser Betrieb gesetzt ist und dann wieder in Gang gebracht wird. Dufour erklärt dies, indem er zeigt, dass beim ruhigen Stehen eines soeben noch in Betrieb gewesenen Kessels der Dampf im oberen Raume sich allmälig condensire; während dessen kocht das Wasser noch eine Zeit lang fort, kommt indess bereits bei einem Punkte zur Ruhe, bei welchem es eigentlich noch weiter sieden müsste. So kann ein beträchtlicher Siedverzug entstehen und es genügt dann eine Erschütterung, z. B. durch einen vorüberfahrenden Wagen, um das Wasser mit seiner überschüssigen Hitze zum explosiven Sieden zu bringen. Eine gleiche Wirkung kann das Wiederanfachen des Feuers unter einem einige Zeit langin Ruhe gewesenen Kessel erzeugen.

Wie beträchtlich Siedverzüge dieser Art werden können, hat der Verf. durch eine Reihe von Versuchen direct bewiesen.

Er verband zwei glattwandige, von Blasen und Unebenheiten freie böhmische Kochflaschen derart mit einander, dass von der ersten A ein Glasrohr, welches dicht unter dem Gummipfropfen derselben endigte, durch den Gummipfropf der zweiten B bis fast auf den Boden derselben reichte. Durch den Gummipfropf von A war überdies ein Thermometer geführt und von B ging ein dicht unter dem Korke beginnendes, 8' langes, senkrecht nach unten umgebogenes Glasrohr ab. In A wurde Wasser zum Sieden erhitzt, bis Dampf durch das nach unten führende Ableitungsrohr der zweiten Flasche austrat, dann letzteres in ein Gefäss mit Quecksilber getaucht und der Apparat eine Zeit lang sich selbst überlassen. Bei mehreren Versuchen trat schon, ohne dass man etwas Weiteres vorzunehmen brauchte, nach einiger Zeit Explosion ein. Einmal zeigte das Wasser in A 74° C., während B in Stücke sprang; ein anderes Mal 81° C. Absichtlich hervorgerufen wurde die Explosion, indem man B in einen Topf stellte und mit Eiswasser übergoss. In der Regel begann in A das Wasser explosiv zu sieden, wobei in vielen Fällen die Flasche zertrümmert wurde.

Diese Art des Siedens beschreibt der Verf. wie folgt; „Ich will noch die Bemerkung hinzufügen, dass heftiges Aufkochen und explosives Sieden zwei sehr deutlich von einander verschiedene Dinge sind. Selbst das dünnwandigste Kölbchen springt nicht, wenn das Wasser in dicken Blasen aufkocht und noch so gewaltige Wellen schlägt. Das explosive Sieden dagegen erfolgt äusserlich viel ruhiger und so schnell, dass man es kaum beobachten kann. Ich gestehe, in mindestens der Hälfte der Fälle, wo Explosion eintrat, nur ein Zischen gehört zu haben; in den anderen bemerkte ich nur eine Trübung des Wassers und ein Aufspringen eines Wasserstrahles in der Mitte, es kocht dann plötzlich durch die ganze Masse. Jedes Wassertröpfchen geht theilweise in Dampf über und die Explosion ist erfolgt, ehe man noch Zeit gehabt hat, das Detail in der Sache zu übersehen."

In anderen Fällen wurde der Apparat verschiedentlich modificirt, doch immer so, dass er gestattete, in der einen oder anderen Weise eine plötzliche Druckverminderung durch Abkühlung zu erzeugen.

Bei der einen Modification stellte der Verf. die Flasche B verkehrt mit der Oeffnung nach unten und umgab dieselbe mit einem doppelten Blechmantel. In den äusseren Mantel wurde heisses

Wasser gegossen, um die Abkühlung und dadurch die Druckverminderung möglichst langsam von Statten gehen zu lassen. In diesem Falle nämlich wird der Siedeverzug in der Regel viel bedeutender als bei rascher Abkühlung, weshalb auch in der Winterkälte seltener Explosionen eintreten als in der warmen Jahreszeit, namentlich wenn die Sonne den Apparat bescheint. In den inneren Blechmantel wird dann, nachdem das Quecksilber in der Dampfableitungsröhre eine genügende Höhe erreicht hat, Eiswasser gegossen. — Um die Druckverminderung Behufs Eintritt des explosiven Siedens noch plötzlicher bewirken zu können, verband der Verf. bei einer anderen Modification seines Apparates die Flasche B mittels des nach unten gehenden Ableitungsrohres (welches in diesem Falle aus Messing war) mit einem allseitig geschlossenen Blechkasten, der nahe am Boden einen Hahn hatte; auch in dem Messingrohre befand sich ein solcher. Der Blechkasten war mit einem Blechmantel umgeben. Die Flasche stand wie bei der vorigen Modification verkehrt. Es wurde nun das Wasser in A bei geöffneten Hähnen zum Sieden erhitzt, bis reichlich Dampf aus dem untersten Hahne ausströmte. Dann wurden beide Hähne geschlossen und Eiswasser in den Mantel gegossen, bis man sicher sein konnte, dass durch Condensation des Dampfes im Innern des Blechkastens ein fast zollständiges Vacuum eingetreten war. Endlich öffnete man den Hahn des Messingrohres. Es entstand meist in A ein heftiges Aufkochen, mitunter eine Explosion. Einige Male wurde A, andere Male B zertrümmert. Indess glaubt der Verf. behaupten zu können, dass der Erfolg nicht schlechter war, wenn man den Hahn des Messingrohres während der Abkühlung des Gefässes offen liess. Ja es scheint sogar, dass eine mehr allmälige Abkühlung der Explosion günstiger sei.

Durch diese Versuche ist also positiv dargethan, dass durch allmälige Druckveränderung leicht sehr bedeutende Siedverzüge eintreten können und dass dann durch verschiedene Veranlassungen, oft auch scheinbar ohne alle Veranlassung, das Wasser in den eigenthümlichen Siedzustand geräth, welcher meist nothwendig eine Explosion zur Folge hat. Namentlich sind diejenigen von des Verf. Versuchen, bei welchen eine Explosion eintrat, ohne dass durch Aufgiessen von Eiswasser eine nochmalige Druckverminderung veranlasst wurde, sehr lehrreich. Es dürfte sich hieraus ergeben, dass Dampfkessel stets der Gefahr des Zerspringens ausgesetzt sind, wenn sie zeitweilig ausser Betrieb gesetzt werden. (*Poggendorff's Ann. CXXXVIII. 439.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Chromeisenerz; von F. Clouet; Eug. Peligot. Das Chromeisenerz hat nach Clouet je nach dem Fundorte eine wechselnde Zusammensetzung, sie schwankt zwischen $3Cr_2O_3 . 2FeO$ und $Cr_2O_3 . 2FeO$. Das Erz jedes einzelnen Fundortes hat aber dieselbe Zusammensetzung. — Künstlich lässt sich das Chromeisenerz darstellen, wenn man eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol mit einer Lösung von Chromsesquichlorid in dem Verhältnisse der Zusammensetzung mischt, welche das Product haben soll, die Mischung mit einem geringen Ueberschusse Ammoniak versetzt, unter Abhaltung der Luft schnell filtrirt und den Niederschlag in einem Platintiegel mit etwas kohlensaurem Ammoniak und Borax auf helle Rothgluth erhitzt. Das Product besitzt alle Eigenschaften des natürlichen Chromeisenerzes, dieselbe Dichte, dieselbe Unlöslichkeit in starken und siedenden Säuren, dieselbe Farbe und denselben Metallglanz. Schmilzt man das künstliche Chromeisenerz $Cr_2O_3 . 2FeO$ mit Borax, so erhält man es, wie das natürliche, von derselben Zusammensetzung in Oktaëdern. *(C. r. LXVII. 762.)*

Peligot zeigt, dass sich alle von Clouet aufgestellten Formeln auf eine gemeinschaftliche, M_3O_4, die des magnetischen Eisenoxyds, Fe_3O_4, zurückführen lassen. Auf diese Aehnlichkeit zwischen dem magnetischen Eisenoxyde und dem Chromeisenerze hat schon Ebelmen aufmerksam gemacht. Beide besitzen dieselbe Krystallform (Oktaëder), beide gehören derselben geologischen Formation an. Eisen und Chrom stehen überhaupt einander sehr nahe, sie kommen häufig zusammen vor, ihre Aequivalente sind nicht sehr verschieden und ihre Verbindungen oft isomorph. Das Chromeisenerz ist magnetisches Eisenoxyd, in welchem ein Theil des Eisens durch Chrom vertreten ist, ähnlich wie in den Alaunen und anderen isomorphen Sulphaten die Metalle einander, und zwar nicht immer in äquivalenten Mengen, vertreten können. — Die Spinelle, der Franklinit und wahrscheinlich auch das oktaëdrische Titaneisen gehören derselben Gruppe an. *(A. a. O. 871.)*

Darstellung von Sauerstoff im Grossen; von A. Mallet. Das Verfahren Verf.'s, Sauerstoff im Grossen darzustellen, gründet sich darauf, dass Kupferchlorür an der Luft in Oxychlorid CuOCuCl übergeht, welches bei 400° den Sauerstoff wieder abgiebt *(C.-Bl. 1868. 238.)*. Diese Absorption des Sauerstoffs durch das Kupferchlorür erfolgt zwischen 100—200° bei Gegen-

wart von Wasser fast augenblicklich. — Setzt man zu Kupferchlorür bei 100—200° und in Gegenwart von atmosphärischer Luft tropfenweise käufliche Salzsäure, so entwickelt sich blos Wasserdampf, und geschieht der Zusatz der Salzsäure hinlänglich langsam und sind die Erneuerung der Oberflächen und der Zutritt von Luft genügend, so nimmt man kaum den Geruch der Salzsäure wahr, und in sehr kurzer Zeit ist alles Chlorür in Chlorid verwandelt, welches beim Erhitzen im geschlossenen Gefässe unmittelbar Chlor entwickelt. Gasförmige Salzsäure bewirkte diese Umwandlung noch leichter, vorausgesetzt, dass sie eine gewisse Menge Wasser enthält und zugleich genug Sauerstoff zutritt. Die Gegenwart des Wassers ist für die Absorption des Sauerstoffes durch das Kupferchlorür nothwendig. Bei der Oxydation und Chlorürung in hoher Temperatur erhält man in vortheilhafter Weise sogleich trockene Producte. Aus 100 Kilogrm. Kupferchlorür lassen sich in rotirenden Retorten 3—3,5 Cub.-Met. Sauerstoff oder 6—7 Chlor entwickeln, und da sich die Operation binnen 24 Stunden 4—5 Mal ausführen lässt, in 24 Stunden also 15—18 Cub.-Met. Sauerstoff oder 200—300 Kgrm. Chlorkalk. Das Material (Kupferchlorür) dazu kostet nicht über 1 Frc. per Kgrm. und der Verlust an Material ist minimal. *(C. r. LXVI. 349.)*

Eine neue allgemeine Methode der volumetrischen Analyse; von WOLCOTT GIBBS. Dem Vorschlage von H. ROSE *(Pogg. Ann. CXVI. 125)*, bei der Analyse gewisser salpetersauren Salze die Basis derselben durch Schwefelwasserstoff zu fällen und die Menge der Salpetersäure volumetrisch zu bestimmen, ist vom Verf. eine weitere Ausdehnung gegeben worden. Enthält das Salz eine Säure, die nicht auf Schwefelwasserstoff einwirkt, so löst man eine gewogene Menge (etwa 5 Grm.) desselben in heissem Wasser, leitet Schwefelwasserstoff durch, bis in einem Tropfen der Flüssigkeit kein Metall mehr nachweisbar ist, filtrirt durch ein Faltenfilter und wäscht mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Man füllt bis auf einen halben oder ganzen Liter auf und titrirt in 50 oder 100 C.-C. die Menge der freien Säure mit Zehntel-Normalammoniak. Auf diese Weise wurde gefunden in käuflichem $CuSO_4 + 5aq$ 31,89—32,10 p. c. SO_3 (ber. 32,07); in $CuSO_4 + K_2SO_4 + 6aq$ 18,23 p. c. SO_3 (ber. 18,12). Um die Einwirkung der Salpetersäure auf den Schwefelwasserstoff zu verhindern, schlug ROSE vor, die Salzlösung stark zu verdünnen, allein auch dann wurde zu wenig Salpetersäure gefunden. Dagegen fielen die Analysen genau aus, wenn dem salpetersauren Salze ein Salz mit einer organischen Säure (wenigstens ein Aequivalent) hinzugefügt wurde; auf diese Weise wurde gefunden in $Pb(NO_3)_2$ 32,58 p. c. N_2O_5 (ber. 32,63), in $Bi(NO_3)_3 + 10aq$ 33,40 p. c. (ber. 33,47). Auf dieselbe Weise lässt sich auch der Verlust an Salzsäure vermeiden; in Hg_2Cl gef. 26,10 Cl (ber. 26,20). Die Gegenwart der Alkalien und alkalischen Erden ist ohne Einfluss auf die Resultate; dagegen machen selbst kleine Mengen von Eisen, Thonerde etc., wenn sie gelöst vorhanden sind, die Bestimmung des Neutralisationspunktes unmöglich, was leider oft der Fall ist. Vielleicht lässt sich dann das Titriren noch mit Cyanin oder dem Rosocyanin von SCHLUMBERGER ausführen. — Verf. schlägt noch vor, dieses Verfahren zur Anfertigung von Normalsäurelösung zu benutzen. Man soll reinen Kupfervitriol durch allmäliges Erhitzen bis unter Rothgluth entwässern, eine Portion in einem verschlossenen Rohre erkalten lassen, wägen, die Lösung in heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegen und Filtrat und Waschwasser bis auf das berechnete Volumen verdünnen. Bezügliche Versuche haben gute Resultate ergeben. *(Sill. Journ., 2. ser., XLIV. 207.)*

Ueber den gerösteten Kaffee; von J. PERSONNE. Durch Destillation von kalt bereitetem Auszuge von geröstetem Kaffee mit Kalk oder Magnesia erhält man ein alkalisches Destillat, aus welchem sich durch Eindampfen nach Zusatz von Salzsäure und Extrahiren mit Alkohol sehr reines salzsaures *Methylamin* gewinnen lässt. (Im Platinsalze gef. 41,25 und 41,48 p. c. Pt, ber. 41,68.) Dieses Methylamin bildet sich beim Rösten des Kaffees aus dem Kaffeïn ($C_{16}H_{10}N_4O_4$), allein nicht aus diesem allein, denn Kaffeïn entwickelt bei 300° kein Methylamin (C_2H_5N), wozu es an Wasserstoff fehlt, sondern Cyan. Methylamin entsteht aber, wenn man *gerbsaures Kaffeïn* auf 250—300° erhitzt, wobei das Salz zuerst schmilzt und sich dann stark aufbläht. Neben dem Methylamin entweicht, gerade wie bei dem Rösten des Kaffees selbst, noch etwas Kaffeïn; die Hauptmenge des Methylamins bleibt aber, wie im gerösteten Kaffee, im Retortenrückstande. Unter den flüchtigen Destillationsproducten findet sich eine Substanz, die ähnlich riecht, wie gebrannter Kaffee, aber lange nicht so angenehm. — Während sich aus dem Kaffeïn auch Methylamin durch Erhitzen mit Alkalien bildet, kann das Methylamin im gerösteten Kaffee nicht auf diese Weise entstehen, denn die flüchtigen und festen Röstungsproducte des Kaffees sind sauer. — Beim Rösten verliert der Kaffee die Hälfte seines Gehalts an Kaffeïn (grüner behielt von 1,45 p. c. nur 0,65). Die Rösttemperatur beträgt beim grünen Kaffee (Porto Rico) 275°, beim gelben (Java) 250—255°. — Das Kaffeïn löst sich in der Wärme leicht in Schwefelkohlenstoff und in Benzol, in Benzol namentlich so leicht, dass man es zweckmässig zur Reindarstellung des Kaffeïns verwenden kann. *(C. r. LXVI. 419.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 7. **Chemisches Central-Blatt.** 16. Februar 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

* Edme Bourgoin schliesst aus den Zersetzungsproducten, welche gewisse Substanzen bei der *Elektrolyse* liefern, auf die Zusammensetzung der der Zersetzung unterliegenden Verbindung. Die Schwefelsäure, welche sich zersetzt, hat die Zusammensetzung $SO_3 3HO$, die Salpetersäure $NO_5 2H_2O_2$, das Kalihydrat KHO_2, das schwefelsaure Kali SKO_4, das schwefelsaure Natron $SNaO_4$. *(Bull. Soc. chim., 2. sér., XII. 433)* — Bei der Elektrolyse von neutralem *schwefelsauren Atropin* schlägt sich am negativen Pole reines Atropin nieder; am positiven Pole entwickelte sich Anfangs blos Sauerstoff, zu welchem später noch Kohlensäure und Kohlenoxyd hinzukamen; bei der Analyse des sauren Atropinsulphats tritt von Anfang an am positiven Pole Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff auf, und die Gase riechen nach Bittermandelöl, während sich am negativen Pole eine ammoniakalische Substanz ansammelt. Neutrales schwefelsaures *Brucin* giebt am positiven Pole kein Gas, am negativen Wasserstoff; das saure Sulphat entwickelt am positiven Pole Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff und setzt nach längerer Zeit am negativen Pole saures Brucinsulphat ab. Das neutrale *Strychnin*sulphat scheidet am positiven Pole Sauerstoff ab, am negativen Wasserstoff und Strychnin; das saure Sulphat giebt am positiven Pole gleichfalls Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff, am negativen Strychnin. Das schwefelsaure *Codein* und das schwefelsaure *Chinin* verhalten sich im Wesentlichen ebenso. *(A. a. O. 438.)*

Becquerel, Elektrocapillare Erscheinungen: Ursache der Muskel-, Nerven-, Knochen- u. s. w. Ströme. *(C. r. LXX. 68.)*

* Die Untersuchung der Producte, welche bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther entstehen, hat J. Alfr. Wanklyn zur Entdeckung eines neuen organischen Radicals, des *Acetyläthyls*, geführt, Aethyl, in welchem Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist. Von demselben sind bekannt der Essigsäure-, der Buttersäure- und der Capronsäureäther. Die erste Verbindung erhält man durch Einwirkung von Essigsäure auf Natriumtriacetyl, die zweite aus Natriumtriacetyl und Jodäthyl, die dritte aus Aethylennatrium-Acetat und Jodäthyl. Charakteristisch für diese Aether ist, dass sie durch Austausch des Acetyls gegen Wasserstoff (durch Natriumäthylat) die gewöhnlichen Aether geben; mit Barytwasser zersetzen sie sich in kohlensauren Baryt, Alkohol und ein Keton (der Buttersäureäther giebt Aethyl-Butylketon). *(Journ. chem. Soc., 2. ser. VIII. 14.)*

* *Chloranil* erhält man nach J. Stenhouse auch bei anhaltender Einwirkung von Chlorjod und Wasser auf Phenol. Das rothe Oel, das man bei der gewöhnlichen Darstellung von Chloranil erhält, liefert, wenn es zugleich mit chlorsaurem Kali in wenig heisser Kalilauge gelöst und mit Salzsäure behandelt wird, wenig Krystalle. Beide Methoden sind für die Darstellung nicht vortheilhaft. Beim Erhitzen des rothen Oels mit Salpetersäure von

1,36 Dichte destillirt Chlorpikrin und hinterbleibt Chloranil. — *Chloranilsäure* erhält man am Besten, wenn man 5 Th. mit Alkohol benetztes Chloranil in einer kalten Lösung von 6 Th. Kalihydrat in 150 Wasser löst, in die Lösung 10—15 Th. Kochsalz einträgt, die ausgeschiedenen Krystalle mit Kochsalzlösung wäscht, in heissem Wasser löst und mit Kochsalz fällt und zuletzt aus Wasser krystallisirt; die heisse wässrige Lösung wird mit Salzsäure zerlegt. Bei Anwendung von Natronhydrat oder kohlensaurem Kali und Natron statt Kalihydrat ist die Ausbeute geringer. Salze der Chloranilsäure erhält man am Besten durch Neutralisiren der Säure mit der entsprechenden Basis (Hydrat oder Carbonat). *Chloraniläther* entsteht bei der Digestion von chloranilsaurem Silber mit Jodäthyl; man destillirt das überschüssige Jodäthyl ab, extrahirt mit Alkohol, mischt den Auszug mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um. Schön rothe, bei 170° schmelzende Prismen, $C_6Cl_2(C_2H_5)_2O_4$, löslich in Benzol, leichtem Petroleum, Schwefelkohlenstoff und Aether, wenig in Wasser. Beim Behandeln des Chloranils mit Salpetersäure von 1,45 bildet sich Chlorpikrin und Oxalsäure; mit Chlorjod gab die Chloranilsäure ein rothes Oel und Oxalsäure, mit Brom eine krystallinische Substanz, $C_6Br_3Cl_3HO$. — *Bromanil*, $C_6Br_4O_2$, erhält man, wenn in ein Gemenge von 1 Th. Brom, 1/3 Jod und 5 Wasser 1/10 Phenol langsam eingetragen und bei 100° digerirt wird; ist dem Chloranil ähnlich. Durch schweflige Säure wird es unter starkem Verluste, durch Jodwasserstoff und Phosphor aber vollständig in *Bromhydranil* übergeführt; bei Anwendung von schwefliger Säure entsteht gleichzeitig etwas *Tribromhydrochinon*, $C_6Br_3H_3O_2$ und *Tribromchinon*, $C_6Br_3HO_2$. Aus dem Bromanil wurde *Bromanilsäure* ganz in derselben Weise erhalten, wie die Chloranilsäure; Salpetersäure führte sie in Brompikrin und Oxalsäure über; Alkalisulphite gaben mit ihr *Disulpho-Dibrom-Hydrochinonsäure* und *Thiochronsäure*. Bromanil gab beim Behandeln mit überschüssigem Anilin in heissem Benzol Bromanil-Phenylamid. Wird die Bromanilsäure mit Brom und Wasser behandelt, so krystallisirt die Verbindung $C_6Br_{11}HO$ aus. *(Journ. ch. Soc., 2. ser. VIII. 6.)*

* Scobby, *Jargon*, ein neues mit Zirkon vorkommendes Element. *(Philos. Mag., 4. ser. XXXIX. 65.)*

* Streit, G. und B. Franz, Gewinnung reiner Titansäure. Trennung von Zirkon und Eisen. *(Journ. pr. Ch. CVIII. 65.)*

* Odet und Vignon haben beim Behandeln von salpetersaurem Silber mit trockenem Chlor bei 95—100° Salpetersäurechlorid erhalten, und sind, zugleich in Rücksicht auf ihre früheren Versuche *(C.-Bl. 1870. 1)*, der Ansicht, dass das Salpetersäureanhydrid, welches H. Sainte-Claire Deville beim Behandeln von salpetersaurem Silber mit Chlor erhielt, durch die Einwirkung von Salpetersäurechlorid auf das überschüssige salpetersaure Silber entstanden ist. *(C. r. LXX. 96.)* — * Fremy, Ueber salpetrige Säure. *(A. a. O. 61.)*

A. Boillot liess elektrische Funken durch Schwefel schlagen, der sich in reinem Wasserstoff befand und erhielt so beträchtliche Mengen *Schwefelwasserstoff*. *(C. r. LXX. 97.)* — Leitet man Wasserdampf über schmelzenden Schwefel, so bildet sich nach J. Myers *Schwefelwasserstoff* und *Pentathionsäure* (aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure). — Bei gewöhnlicher Temperatur wird Chromsäurelösung durch ein *unterschwefligsaures* Salz kaum merklich gefärbt und Pentathionsäure bringt keine Farbenveränderung hervor: beim Erhitzen dagegen bewirkt unterschweflige Säure einen braunen Niederschlag (oder braune Färbung), während die mit Pentathionsäure erhitzte Lösung klar bleibt. *(Journ. pr. Ch., CVIII. 123.)*

Madan, H. G., Ueber Nomenclatur der Salze. *(Journ. ch. Soc., 2. ser. VIII. 22.)*

Zum *Nachweise von Harnstoff im Blute* befreit M. Perls dasselbe weder durch Alkohol noch durch Kochen vom Eiweiss, sondern fällt das verdünnte Blut mit Kupfervitriollösung. Auch von wässrigen Auszügen der Gewebe, namentlich der Leber, erhält man auf diese Weise ein völlig klares und farbstofffreies Filtrat. *(C.-Bl. med. Wiss. 1870. 49.)*

* v. Baumhauer, E. H. Verfahren zur chemischen Analyse der Milch. *(Polyt. Journ. CXCV. 178.)*

* Dreikorn, F. und E. Reichardt, Ueber die chemische Constitution des Erlenfarbstoffes. *(Polyt. Journ. CXCV. 157.)*

* Schlösing, Th., Analyse der in den Ackererden enthaltenen Wässer. *(C. r. LXX. 98.)*

* Chevalet, Untersuchung über Kloakeninhalt. *(Bull. Soc. chim., 2. sér. XII. 427.)*

John Hunter hat Wasser aus verschiedener Tiefe (bis 2090 Faden) der See untersucht. Der Gasgehalt der Proben war ein verschiedener; in seiner Zusammensetzung zeigte das Gas aber mit der Tiefe einen wachsenden Gehalt an Kohlensäure und abnehmenden Gehalt an Stickstoff und Sauerstoff. *(Journ. chem. Soc., 2. ser. VIII. 16.)*

Church hat ein neues Kupfermineral aus Namaqualand in Südafrika untersucht und *Namaqualith* genannt. Es sieht dem Chrysolith ähnlich, ist aber blau und besitzt Seidenglanz; es bildet Lager seidenglänzender Fasern. Härte 2,5, Dichte 2,49. Einzelne Krystalle erscheinen unter dem Mikroskope durchsichtig. Im Rohre giebt es viel Wasser ab und wird schwarz. Zur Analyse dienten sorgfältig ausgelesene Bruchstücke. Diese verloren weder über Schwefelsäure, noch im Vacuum, noch bei 100° an Gewicht. Gef. im Mittel 32,38 p. c. H_2O, 44,74 CuO, 15,29 Al_2O_3, Spuren Eisenoxyd, 2,01 CaO, 3,42 MgO,

2,25 SiO_2. Die Kieselsäure schreibt Verf. fremder Substanz zu, die Magnesia und den Kalk rechnet er als Kupferoxyd und stellt hiernach die Formel $4\,CuH_2O_2Al_2H_6O_6 . 4\,H_2O$ auf. *(Journ. ch. Soc., 2. ser. VIII. 1.)* — Als *Hisingerit* beschreibt Church ein Mineral von Lostwithiel in Cornwallis und von Wheal Gorland. Es ist amorph, nierenförmig, rissig, dunkelbraun. Strich hell rostbraun oder olivenbraun. Brüchig, Bruch unregelmässig muschlig. Härte 2,75, Dichte 1,74. Giebt vor dem Löthrohre im Glasrohre viel schwach saures Wasser; auf der Kohle decrepitirt es und wird schwarz, schmilzt in der äusseren Flamme schwierig zu einer rothbraunen Perle. Hinterlässt beim Kochen in Säuren ein Kieselskelett. Eine Probe verlor im Vacuum über Schwefelsäure 28,65 p c., dann bei 100° nicht über 0,45 p. c. Gef. 52,94 p. c. Fe_2O_3, 36,14 SiO_2, 10,49 H_2O, Spuren Magnesia, selten Spuren Eisenoxydul, 0,82 P_2O_5. Der Befund stimmt besser zu der Formel $5\,FeO_3.9SiO_2.8\,H_2O$ (ber. 53,74 Fe_2O_3, 36,14 SiO_2, 10,49 H_2O), was zu $FeO_3.2SiO_2.2H_2O$ (ber. 50,63 FeO_3, 37,98 SiO_2, 11,39 H_2O). Verf. zieht aber letztere Formel vor, weil der höhere Eisengehalt von beigemengtem Eisenoxydul und Hämatit herrührt. *(Journ. ch. Soc., VIII. 3.)*

Der *Felsit* und *Elvanit*, den J. Arth. Phillips untersucht hat, war in einer Schieferklippe bei Knockmahon (County of Waterford) eingebettet. Verf. fand

	Elvanit	Felsit	Schiefer	Veränderter Schiefer
Dichte	2,66	2,64	2,66	2,65
Wasser	1,83	1,38	0,80	5,50
Kieselsäure	72,33	80,50	74,28	52,66
Thonerde	9,02	8,33	7,78	18,33
Eisenoxyd	6,34	3,44	7,10	10,43
Eisenoxydul	1,06	0,96	0,90	9,00
Manganoxydul	—	Spur	—	—
Kalk	1,92	1,21	1,08	1,76
Magnesia	Spur	Spur	0,46	Spur
Kali	1,46	1,89	2,05	0,73
Natron	5,83	2,12	5,05	2,12
Verlust im Wasserbade	0,35	0,37	0,34	0,50

(Philos. Mag., 4. ser. XXXIX. 12.)

Zur *Condensation* des bei Verarbeitung der Kupfernickelerze entstehenden *Hüttenrauchs* wird zu St. Blasien im Schwarzwalde mit sehr günstigem Erfolge für die Röst- und Krummöfen ein Coaksthurm in Anwendung gebracht, dessen Inhalt mit reiner wässriger Sodalösung befeuchtet ist. Die Flüssigkeit sammelt sich in Bleireservoiren und wird durch eine Pumpe wieder auf die Höhe gehoben. Es entweichen keine sauren Dämpfe. Eine einmalige Füllung mit 25 Pfd. Soda und 10 Cub.-Fuss Wasser reicht für 120—130 Centner Gestein 2—3 Tage. Für die Verblaseherde, welche weniger schweflige Säure entlassen, wird der Thurm mit feuchtem kohlensauren Kalke gefüllt und der sich ansetzende schwefelsaure Kalk durch das Traufwasser abgespült; ein Thurm mit 250 Cub.-Fuss reicht 4—8 Monate. Auch diese Vorrichtung lieferte befriedigende Resultate und ist billiger als der Coaksthurm. *(Berggeist; D. Ind.-Ztg. 1870. 35.)*

Balling, A. M., Schnelle Methode zur Ermittelung von Eisensteinbeschickungen. *(Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. XVIII. 15.)*

* Schinz, C., Ueber Bessemerstahl und Heatonstahl. *(Polyt. J. CXCV. 126.)*

Um *Messinggegenstände mit einem Ueberzuge von Britanniametall zu versehen*, verfährt Puscher in folgender Weise In einem gut glasirten irdenen Gefässe werden 3 Loth Weinstein, 1/4 Loth Brechweinstein in 2 Pfd. Wasser gelöst, der Lösung 3—4 Loth Salzsäure, 1/4 Pfd. gepulvertes Zinn und 2 Loth gepulvertes Antimon zugesetzt, und in der Flüssigkeit die Gegenstände 1/4—1/2 Stunde gekocht. Sie haben dann einen schönen glänzenden Ueberzug angenommen, der härter und dauerhafter ist, als der gewöhnliche Zinnüberzug. — Kocht man die Gegenstände in einer Lösung von 1 Loth Brechweinstein, 1 Loth Weinstein und 3—4 Loth Salzsäure mit 3—4 Loth Antimon, so nehmen sie eine prachtvolle dauerhafte Lüsterfarbe an; zuerst erscheint Goldfarbe, dann schönes Kupferroth, weiterhin ein herrliches Violet und endlich Blaugrau. Die Farben sind beständig und verändern sich an der Luft nicht. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 34.)*

* Bolley, P., Ueber das Phenylbraun. *(Polyt. Journ. CXCV. 150.)*

Versuche, welche in den Great Western Docks in Plymouth über die *Conservirung des Holzes* angestellt wurden, haben ergeben, dass sich die verschiedensten Hölzer nach 2 1/2jähriger Lagerung im Wasser vollständig frisch erhalten hatten, wenn sie mit Theeröl getränkt waren, fast ebenso gut nach dem Conserviren mit Sublimat, weniger gut dagegen nach dem Tränken mit Kupfervitriol. *(Deutsche Ind.-Ztg. 1870. 34.)*

Flüssigen Leim stellt Dumoulin dar durch Lösen von 1 Pfd. Leim in 1 Pinte Wasser und allmäligem Zusatze von 3 1/2 Unzen Salpetersäure von 36 B. Nach v. Fehling erhält man flüssigen Leim durch Lösen von 100 Th. Leim in 100 Wasser und Zusatz von 5 1/2—

6 Th. Salpetersäure und 6 Th. Bleisulphat oder Zusatz von 16 Th. Salpetersäure allein, oder durch Lösen von 100 Th. Leim in 200 Th. Wasser und Zusatz von 12 Th. Salpetersäure und 3 Th. Bleisulphat. *(Deutsche Ind.-Ztg. 1870. 38.)*

Frictionsschmiere zum Verhindern des Gleitens der Treibriemen stellt L. Stark dar aus 50 Th. ächtem reinen Vulkanöle, 10 Th. Wachs und 40 Th. venet. Terpentin. *(Deutsche Ind.-Ztg. 1870. 38.)*

* Ueber Gewinnung der Fettsäuren in Verbindung mit dem Wollfette aus den Seifenwässern der Wollwäschereien. *(Polyt. Journ. CXCV. 173.)*

Forbes, Born u. Comp., Darstellung von Blaupapier zum Bläuen der Wäsche (aus indigschwefelsaurem Kali). *(D. Ind.-Ztg. 1870. 38.)*

Pokorny, A., Verbesserte Carré'sche *Eismaschine*. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 38.)*

Ueber eine neue Reihe krystallisirter Platinverbindungen,

von

R. Schneider.

Durch Einwirkung von Zinnoxydul auf Platinchlorid hat der Verf. zwei amorphe Verbindungen dargestellt, welche als Ausgangspunkte für eine Reihe anderer krystallinischer Platinverbindungen dienten. Jene beiden ersteren sind

A. *Zinnsaures Zinnoxydul-Platinoxydul.* — Zinnoxydul und Platinoxydul scheinen im Sinne der Gleichung $2PtO_2 + 6SnO = Pt_2Sn_6O_{10}$ aufeinander einzuwirken. Die so entstandene neue Verbindung, welche der Verf. als $Pt_2O + 3Sn_2O_3$, d. h. als aus Zinnsesquioxyd plus einem Platinoxydul, welches halb so viel Sauerstoff enthält als das gewöhnliche, bestehend ansieht, bildet, gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, glänzende, spröde, braune Stücke, die beim Zerreiben ein dunkles, schwarzbraunes Pulver geben. Beim Erhitzen an der Luft verliert es etwas Wasser, erleidet aber sonst keine Veränderung; im Wasserstoffstrome erhitzt, wird es zu einem Gemenge von Zinn und Platin reducirt. Die obige Formel verlangt 31 Pt, 56 Sn und 13 O; die Analyse ergab 29,10 Pt, 57,05 Sn und 13,85 O. — Um die Verbindung darzustellen, mischt man Platinchloridlösung (in 1 C.-C. 0,01 Grm. enthaltend) mit mässig concentrirter Lösung von frisch bereitetem Zinnchlorür in verdünnter Salzsäure. Die Flüssigkeit wird erst dunkelbraun, dann hellgelb, zuletzt intensiv dunkelrothbraun. Bis zum Eintritte dieser Farbe verbraucht man bei vorsichtigem Zusatze auf 1 Mol. Platinchlorid nahezu 3 Mol. Zinnchlorür. Man lässt 12 Stunden im verschlossenen Gefässe stehen und neutralisirt dann mit Ammoniak. Hierauf scheidet sich die Verbindung in Form eines voluminösen, dunkel schwarzbraunen Niederschlages ab, während die darüber stehende Flüssigkeit völlig farblos erscheint.

B. *Zinnsaures Platinoxydul-Natron.* — Digerirt man die vorige Verbindung in feuchtem Zustande mit stark verdünnter Natronlauge, so geht Zinn in Lösung und dafür tritt Natron ein. Aus der Analyse berechnet der Verf. die Formel $Na_2Pt_2Sn_2O_6$ (gef. 50,0 Pt, 39,3 Sn, 6,0 Na, 13,5 O). Von der mit Hülfe dieser Verbindungen dargestellten krystallisirten Substanzen hat der Verf. bisher folgende zwei beschrieben:

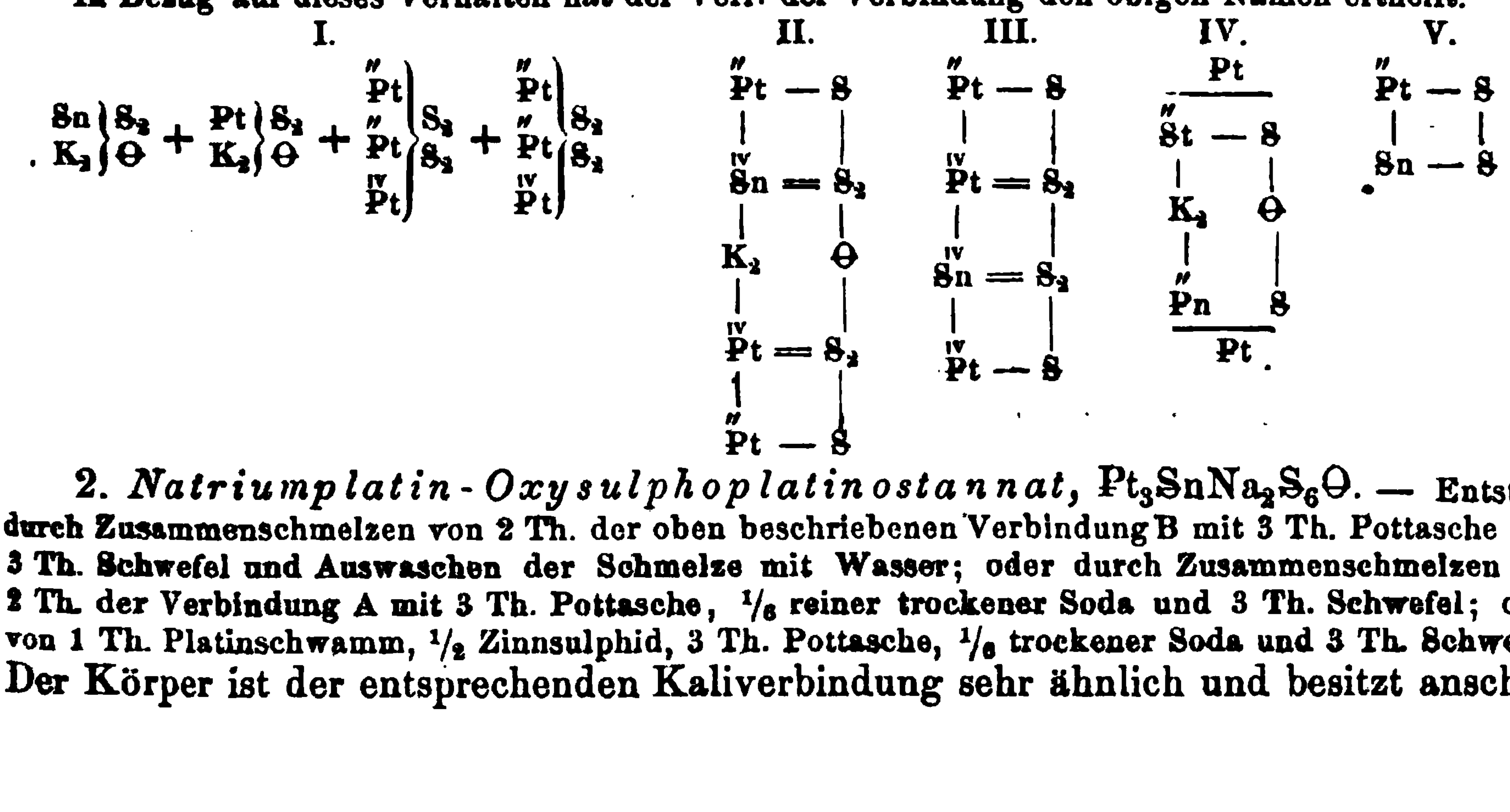
1. *Kaliumplatin-Oxysulphoplatinostannat*, $Pt_3SnK_2S_6O$. — Entsteht durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 4 Th. der Verbindung A (bei 100° getrocknet) mit 6 Th. reinem kohlensauren Kali und 8—10 Th. Schwefel; oder: Zusammenschmelzen von A mit 3—4 Th. gewöhnlicher Schwefelleber; oder: wie sich auch später herausgestellt hat, mit Umgehung der Verbindung A durch Zusammenschmelzen von 6 Th. Platinschwamm, 3 Th. Zweifach-Schwefelzinn, 12 Th. kohlensaurem Kali und 12 Th. Schwefel. Aus der nach einer dieser Methoden erhaltenen Schmelze hinterblieb die Verbindung nach dem Auswaschen mit Wasser in Form eines cochenillerothen Krystallpulvers, welches, unter dem Mikroskope betrachtet, aus scharf ausgebildeten sechsseitigen Tafeln von fast metallischem Glanze erscheint, die in dicken Schichten mit dunkelgranatrother, in dünnen Schichten mit lichtgelber rother Farbe durchscheinend sind. Verhalten derselben: in Wasser unlöslich; verdünnte Salzsäure nimmt Kali auf ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff,

wobei die Krystalle schwarzgrau werden; Essigsäure wirkt ebenso, nur langsamer. Der kalifreie Rückstand wird von kochender Salz- oder Salpetersäure gar nicht, von Königswasser nur träge angegriffen. Wasserstoff entzieht bei hoher Temperatur $^2/_3$ des Schwefels. Der Rückstand, ein dunkelgraues, gelbes, dichtes Pulver, giebt an Wasser wenig Lösliches ab. (Die Lösung reagirt alkalisch und lässt durch Salzsäure Schwefelplatin und Schwefelzinn fallen). Salzsäure entfernt den ganzen Alkaligehalt. (Der hier bleibende Rückstand ist ein lockeres schwarzbraunes Pulver, das beim Erhitzen unter Luftabschluss keinen Schwefel abgiebt, aber im Wasserstoffstrome unter Wasserstoffentwickelung zu Zinn und Platin reducirt wird.) — Im Chlorwasserstoffstrome erhitzt, geben die Krystalle etwas Wasser (keinen Schwefelwasserstoff) und aus dem Rückstande löst Wasser reichlich Chlorkalium. Die nach dem Erschöpfen mit Wasser verbleibende Masse wird nicht von Salz- und Salpetersäure, träge von Königswasser angegriffen. Sie verglimmt an der Luft wie Zunder, wobei schweflige Säure entweicht und Zinnsäure plus metallischem Platin zurückbleibt. Glüht man obige graue Masse im Wasserstoffstrome, so findet unter Schwefelwasserstoffentwickelung vollständige Reduction statt (also abweichend von den noch kalihaltigen ursprünglichen Krystallen, welche unter gleichen Umständen nur $^2/_3$ des Schwefels verlieren). — Bei Luftabschluss erhitzt, wird das rothe Krystallpulver nur dunkler und nimmt beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an; bei Luftzutritt erhitzt, wird es zersetzt unter Entwickelung von schwefliger Säure; aus dem hier bleibenden Rückstande zieht Wasser Kaliumsulphat und freie Schwefelsäure aus und hinterlässt Zinnsäure plus metallischem Platin.

Bei der Analyse, welche der Verf. ausführlich beschreibt, ergab sich obige empirische Formel (typisch s. unt. I. u. II.). (Gef. 59,20—59,75 Pt, 11,85—11,87 Sn, 7,68—7.85 K, 19,27—19,44 S, 1,79 Θ [berechnet aus dem beim Glühen im Chlorwasserstoffstrome entwickelten Wasser]; ber. 59,43 Pt, 11,84 Sn, 7,85 K, 19,28 S, 1,61 Θ).

Die oben beschriebenen Reactionen erklären sich wie folgt: Durch Einwirkung von 2HCl werden K_2 und Θ beseitigt unter Entstehung von $H_2Θ$ und K_2Cl_2, während die Verbindung III (s. unten) zurückbleibt. Dieses „complicirte Sulphosalz" ist selbst gegen starke Säuren sehr widerstandsfähig, was nicht überraschen darf, da schon seine Bestandtheile der Einwirkung von Säuren hartnäckig widerstehen. — Durch Wasserstoff wird die Verbindung unter Austritt von Schwefel und unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff theilweise reducirt. Der Rückstand besteht aus metallischem Platin und einem Oxysulphosalze der einfachsten Form, in welchem Zinn und Platin, nachdem sie ihre Tetravelenz eingebüsst haben, als zweiwerthige Elemente fungiren (vergl. unten Schema IV), in welchem die beiden abgesondert geschriebenen Atome Pt das metallisch beigemengte Platin bezeichnen. Diesem Rückstande wird, wie oben erwähnt, durch Chlorwasserstoff das Kali entzogen, ohne dass sich Schwefelwasserstoff entwickelt; der Chlorwasserstoff bildet also wieder, wie in der ursprünglichen Verbindung, $H_2Θ$ und K_2Cl_2, wobei die Verbindung V zurückbleibt. Diese endlich wird unter Schwefelwasserstoffentwickelung durch Wasserstoff vollständig reducirt. Es ist hiernach „klar, dass lediglich durch die Elemente des Kalis der Zusammenhang der Gruppe IV und der Widerstand bedingt wird, den dieselbe der weiteren Reduction durch Wasserstoff entgegengesetzt." (Vergl. die fgd. Abhdlg. Seite 106 No. 12.)

In Bezug auf dieses Verhalten hat der Verf. der Verbindung den obigen Namen ertheilt.



2. *Natriumplatin-Oxysulphoplatinostannat*, $Pt_3SnNa_2S_6Θ$. — Entsteht durch Zusammenschmelzen von 2 Th. der oben beschriebenen Verbindung B mit 3 Th. Pottasche und 3 Th. Schwefel und Auswaschen der Schmelze mit Wasser; oder durch Zusammenschmelzen von 2 Th. der Verbindung A mit 3 Th. Pottasche, $^1/_6$ reiner trockener Soda und 3 Th. Schwefel; oder von 1 Th. Platinschwamm, $^1/_2$ Zinnsulphid, 3 Th. Pottasche, $^1/_6$ trockener Soda und 3 Th. Schwefel. Der Körper ist der entsprechenden Kaliverbindung sehr ähnlich und besitzt anschei-

nend dieselbe Krystallgestalt (vgl. S. 106 No. 13). Auch zeigt er dasselbe Verhalten, wie dieser. Die Analyse ergab 61,16 — 61,55 — 61,51 Pt, 12,00 — 11,86 — 12,22 Sn, 4,8 — 4,6 — 4,4 — 4,79 Na; 19,58 — 19,91 — 19,49 S, 1,8 O; nach obiger Formel berechnet: 61,42 Pt, 12,23 Sn, 4,77 Na, 19,92 S, 1,66 O. Die rationelle Formel ist der der Kaliumverbindung vollkommen analog. (*Pogg. Ann. CXXXVI. 105.*)

Ueber neue Schwefelsalze,

von

R. Schneider; K. Preiss.

R. Schneider hat durch Zusammenschmelzen von Metallen mit Schwefel und Pottasche oder Soda etc. eine Reihe neuer Sulphide dargestellt, die in Folgendem beschrieben werden sollen.

1. *Schwefelkalium-Schwefeleisen*, $K_2Fe_2S_4$ (gef. 24,46 K, 35,40—35,63 Fe, 40,20 S, ber. 24,59 K, 35,19 Fe, 40,22 S. Die mit Wasserstoff behandelte Lösung: gef. 39,30 Fe, 33,95 S; ber. nach der Formel $K_2F_2S_3$: 39,1 Fe, 33,6 S). — Entsteht durch Schmelzen von 1 Th. Eisenpulver, 6 Th. trockenem kohlensauren Kalium und 6 Th. Schwefel, und Auswaschen der Schmelze mit Wasser, wobei dünne, biegsame, glänzende, purpurrothe Krystallnadeln übrig bleiben, die anscheinend dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehören. Bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, verglimmt, an freier Luft erhitzt, und st, bei Luftabschluss erhitzt, unveränderlich; wird durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt, verliert, im Wasserstoffstrome erhitzt, $^1/_4$ seines Schwefelgehaltes, färbt sich dabei schwarz, behält aber Glanz und krystallinische Beschaffenheit bei.

Nach der obigen Zusammensetzung erscheint die ursprüngliche Verbindung in der Form von I (vergl. unten), der mit Wasserstoff behandelte Rückstand in der Form von II. I kann als ein Analogon der Verbindungen von Eisenoxyd mit Kali oder Natron angesehen werden, auf welche schon v. Schaffgotsh (*C.-Bl. 1868. 236*) aufmerksam gemacht hat und für welche Verf., seiner Ansicht über die Constitution des Doppelsulphides No. 1 zufolge, die rationellen Formeln III und IV aufstellt.

2. *Schwefelkalium-Schwefelwismuth*, $K_2Bi_2S_4$ (gef. 12,54 K, 66,49—66,85 — 66,98 Bi, 21,09 S; ber. 12,57 K, 66,85 Bi, 20,58 S). — Entsteht durch Schmelzen von 1 Wismuth, 6 kohlensaurem Kalium, 6 Schwefel und Auswaschen der Schmelze mit Wasser. Lebhaft krystallinisch glänzende, hell stahlgraue Nadeln, zu Aggregaten von kammartigem Ansehen vereinigt; bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, bei Luftabschluss in hoher Temperatur constant; beim Erhitzen unter Luftzutritt verglimmend unter Auftreten von schwefliger Säure. Die rationelle Zusammensetzung entspricht der unter V gegebenen Formel.

I.	II.	III.	IV.	V.
S — K	S — K	O — K	O — Na	S — K
| (v)	| (iv)	| (vi)	| (vi)	| (vi)
$Fe_2 \equiv S_2$	$Fe_2 = S$	$Fe_2 \equiv O_2$	$Fe_2 \equiv O_2$	$Bi_2 \equiv S_2$
|	|	|	|	|
S — K	S — K	O — K	O — Na	S — K

(*Poggend. Ann. CXXXVI. 460.*)

3. *Schwefelsilber-Schwefeleisen*, $Ag_2Fe_2S_4$ (gef. 47,03 — 46,84 Ag, 23,70—23,77 Fe, 27,11 S; ber. 47,38 Ag, 24,56 Fe_2, 28,06 S). — Lange, biegsame, etwas plattgedrückte, ziemlich lebhaft glänzende Krystallnadeln von fast eisenschwarzer Farbe. Bei starker Beleuchtung unter dem Mikroskope braunes Licht reflectirend; bei mittlerer Temperatur an trockener Luft unveränderlich. Von verdünnter Salzsäure in der Kälte nicht angegriffen, durch concentrirte Salzsäure beim Erwärmen zersetzbar unter Auftreten von Schwefelwasserstoff. Man erhält die Verbin-

dung, wenn man Schwefelkalium-Schwefeleisen in Wasser vertheilt und mit Silbernitrat unter häufigem Umrühren in Berührung lässt. Der Zusatz des letzteren muss allmälig erfolgen und so lange fortgesetzt werden, bis man auf 1 Mol. der Kaliumverbindung 2 Mol. Silbernitrat verwendet hat. Die rothe Kaliumverbindung wird hierbei allmälig dunkler und zuletzt dunkel braunschwarz. Für die Reaction stellt der Verf. folgende Gleichung auf: $K_2Fe_2S_4 + 2AgNO_3 = 2KNO_3 + Ag_2Fe_2S_4$.
Die rationelle Formel findet sich unter VI.

4. *Wasserhaltiges Schwefelnatrium-Schwefeleisen*, $Na_2Fe_2S_4 + 4H_2O$. (Gef. 12,43 Na, 31,07 Fe, 35,44 S, 19,58 H_2O; ber. 12,85 Na, 31,28 Fe, 35,76 S, 20,11 H_2O). — Schön dunkel rothbraunes Pulver, unter dem Mikroskope als ein durchaus gleichmässiges Aggregat kleiner zarter Nadeln erscheinend; unter dem Polirstahle zu lebhaft glänzenden Blättchen von schöner bräunlichrother Farbe zusammendrückbar, an der Luft ohne Zersetzung bis auf 100° erhitzbar; bei hoher Temperatur Wasser abgebend, bei 120° unter Auftreten von schwefliger Säure verglimmend. Entwickelt, im Wasserstoffstrome erhitzt, reichlich Schwefelwasserstoff (etwas mehr als einem Viertel von der Gesammtmenge des Schwefels entsprechend) wird von selbst stark verdünnter Salzsäure sofort zersetzt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel. Die Verbindung entsteht durch Schmelzen von 1 Eisenpulver, 6 trockener Soda, 6 Schwefel und Auswaschen mit Wasser. Auf 1 Th. Eisen erhält man etwas mehr als 3 Th. des nach dem Auswaschen verbleibenden, über Schwefelsäure getrockneten pulverigen Rückstandes. Die rationelle Formel s. unter VII und VIII. Nach VII würde sich die Verbindung, abgesehen von ihrem Wassergehalte, als das Analogon der unter I aufgeführten Kaliumverbindung darstellen. Die Formel VIII dagegen entspricht besser der Reaction gegen Silbersalpeter. Wenn man nämlich die in Wasser vertheilte Verbindung mit Silbernitrat behandelt, so geht das ganze Natrium und ausserdem noch die Hälfte des Eisens als Nitrat in Lösung, und zwar das Eisen nur als Oxydul.

Die Reaction würde demnach nach der Formel

$$\left.\begin{matrix} Na_2S \\ \overset{''}{Fe}S \end{matrix}\right\} \overset{IV}{Fe}S_2 + 4\,AgNO_3 = 2\,NaNO_3 + \overset{''}{Fe}N_2O_6 + \left.\begin{matrix} Ag_2S \\ Ag_2S \end{matrix}\right\} \overset{IV}{Fe}S_2$$

verlaufen.

Ganz ähnlich verhält sich die Verbindung auch gegen Chlorcadmium:

$$\left.\begin{matrix} Na_2S \\ \overset{''}{Fe}S \end{matrix}\right\} \overset{IV}{Fe}S_2 + 2\,CdCl_2 = 2\,NaCl + \overset{''}{Fe}Cl_2 + \left.\begin{matrix} CdS \\ CdS \end{matrix}\right\} \overset{IV}{Fe}_2S$$

Verf. bemerkt noch, dass die nach obiger Methode dargestellte Verbindung immer etwas schweflige Säure enthalte.

VI.

$$\begin{array}{l} S\ —\ Ag \\ \overset{VI}{Fe}_2 \equiv S_2 \\ | \\ S\ —\ Ag \end{array}$$

VII.

$$\left.\begin{matrix} Na \\ \overset{VI}{Fe}_2 \\ Na \end{matrix}\right\} S_4 + 4H_2O$$

oder

VIII.

$$\left.\begin{matrix} Na_2S \\ \overset{''}{Fe}S \end{matrix}\right\} \overset{IV}{Fe}S_2 + 4\,H_2O = \left.\begin{matrix} Na_2 \\ \overset{IV}{Fe} \\ \overset{''}{Fe} \end{matrix}\right\} S_4 + 4\,H_2O.$$

5. *Schwefelnatrium-Schwefelwismuth*, Na_2BiS_4 (gef. 7,95 Na, 70,25—70,38 Bi, 21,88 S; ber. 7,79 Na, 70,51 Bi, 21,70 S). — Kleine, licht stahlgraue, lebhaft metallglänzende Säulen mit oktaëdrischer Zuspitzung, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig, in Wasser unveränderlich, durch Salzsäure beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoffentwickelung leicht und vollständig zersetzbar; im Wasserstoffstrome unter starker Schwefelwasserstoffentwickelung theilweise reducirbar (nur das Wismuth wird reducirt, das Natrium bleibt als Einfach-Schwefelnatrium zurück). Hiernach scheint es, dass die für diese Verbindung nach der älteren Theorie aufzustellende Formel $NaSBiS_3$ besser den Thatsachen entsprechend ist, als irgend eine nach der modernen Theorie aufzustellende rationelle Formel, wie z. B. die vom Verf. unter IX gegebene.

Man erhält die Verbindung durch Schmelzen von 1 feingepulvertem Wismuth, 6 trockener Soda und 6 Schwefel.

6. *Kaliumkupfersulphuret-Kaliumsulphid*, $K_2Cu_8S_6$ (gef. 10,20—10,11 K, 65,16—66,1—65,36—45,42 Cu, 24,8—24,99 S; ber. 10,05 K, 65,27 Cu, 24,68 S). — Stahlblaue, lebhaft metallglänzende, quadratische Krystallblätter, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig und auch in Wasser vollkom-

men unveränderlich, von stark verdünnter Salzsäure nicht angegriffen, von warmer concentrirter unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt; beim Erhitzen im Wasserstoffstrome $^1/_6$ von der Gesammtmenge des Schwefels verlierend (Rückstand davon grau, durchaus krystallinisch, ziemlich leicht zerreiblich, schon mit sehr stark verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff gebend unter Hinterlassung von $^1/_2$ Schwefelkupfer). Giebt für sich, im Glasrohre erhitzt, Schwefel ab und hinterlässt einen ähnlichen Rückstand, wie soeben beschrieben. Diesem Verhalten zufolge stellt der Verf. die rationelle Formel $K_2S, 3\overset{II}{Cu_2}S, \overset{IV}{Cu_2}S_2$ auf, oder typisch wie unter X, in welcher Formel die in Parenthese geschlossene Gruppe vierwerthig zu nehmen ist. Nach dieser Formel würde sich die Einwirkung des Wasserstoffes wie folgt erklären.

$$K_2S, 3Cu_2S, 2CuS + H_2 = K_2S + 4Cu_2S + H_2S.$$

Mit Silbernitrat geht (auf 1 Mol. der Kupferverbindung nahezu 18 Mol. Silbernitrat) alles Kupfer in Lösung und zwar als Oxyd, der grauweisse krystallinische Rückstand verhält sich wie ein Gemenge von Schwefelsilber und metallischem Silber:

$$K_2S_2 3Cu_2S, 2CuS + 18AgNO = 2KNO_3 + 8\overset{II}{Cu}N_2O_6 + 6Ag_2S + 6Ag$$

7. *Dinatriumkupfersulphuret-Kaliumsulphid*, $Na_4Cu_6S_6$ (gef. 13,79 Na, 57,19—57,45 Cu, 28,96 S; ber. 13,84 Na, 57,29 Cu, 28,57 S). — Kleine, lebhaft metallglänzende, dunkel schwarzblaue, nadelförmige Säulen, wahrscheinlich dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehörig, hygroskopisch, an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff und Kohlenstoff theilweise zersetzbar. Wird von verdünnter Schwefelsäure kaum, von concentrirter leicht, besonders beim Erwärmen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Ebenso von erwärmter Salpetersäure. Bleibt, bei Luftabschluss geschmolzen, unverändert, schmilzt aber und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; verglimmt bei Luftzutritt erhitzt wie Zunder. (Der Rückstand giebt an Wasser Natrium- und Kupfersulphat ab unter Hinterlassung von Kupferoxyd. — Entsteht durch Schmelzen von 1 Kupferpulver, 6 Soda und 6 Schwefel und Auswaschen der Schmelze mit Wasser.

Die rationelle Formel ist analog der unter 6 beschriebenen Kaliverbindung $2Na_2S, 2\overset{II}{Cu_2}S, \overset{IV}{Cu_2}S_2$ oder typisch wie unter XI.

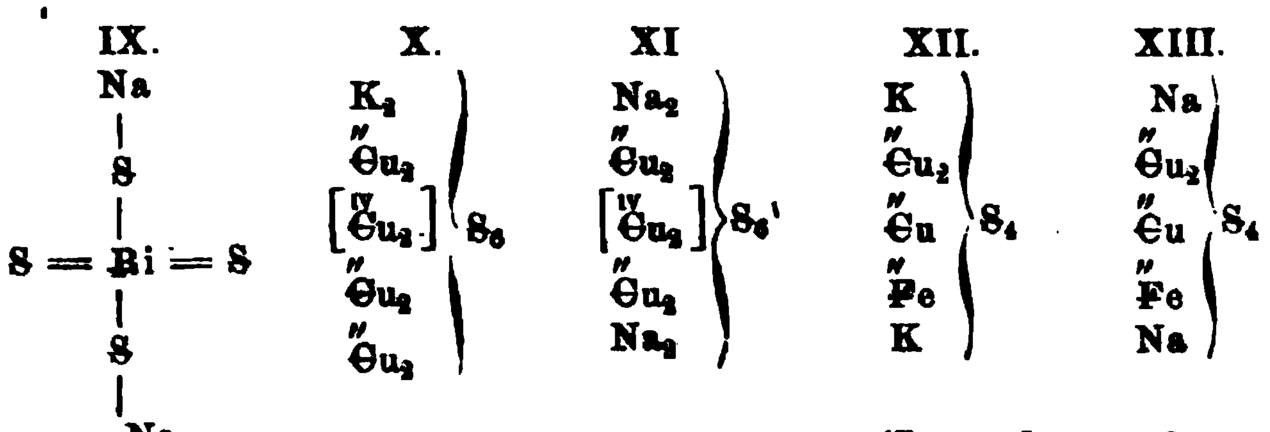
8. *Kaliumeisensulphuret-Kupfersulphid*, $K_2FeCu_3S_4$ (gef. 16,90 K, 13,24 Fe, 42,10 Cu, 28,20 S; ber. 17,28 K, 12,37 Fe, 42,08 Cu, 28,27 S). — Blau und roth, nach Art des Buntkupfererzes angelaufene Krystallblätter, anscheinend dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehörig, zerrieben ein braunes Pulver gebend; bei gewöhnlicher Lufttemperatur ziemlich beständig. Nach längerem Liegen oberflächlich erblindend und dann mit Wasser eine alkalisch reagirende Flüssigkeit gebend, in verdünnter Salzsäure unveränderlich, von concentrirter beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoffentwickelung und Hinterlassung von Halbschwefelkupfer und etwas Schwefel angegriffen, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome $^1/_8$ des Schwefels abgebend. Die rationelle Formel der Verbindung würde nach der älteren Theorie $KS, FeS, Cu_2S\} CuS$ oder $2KS, 3Cu_2S\} Fe_2S_3$ sein.

Welche von beiden Formeln die richtige ist, vermag Verf. auf experimentellem Wege nicht zu entscheiden; doch ist er geneigt, der ersteren, als der einfacheren, den Vorzug zu geben. Nach der modernen Theorie würde dann die Formel $K_2S, \overset{II}{Fe}S, Cu_2S[\overset{II}{Cu}S]$ oder typisch XII sein. — Eine Beziehung dieser Verbindung zum Buntkupfererze ergiebt sich, wenn man für die Formel der ersteren $\begin{matrix} Cu_2S \\ K_2S \end{matrix}\Big\rbrace \begin{matrix} CuS \\ FeS \end{matrix}$ und des letzteren $Cu_2S \Big\lbrace \begin{matrix} CuS \\ FeS \end{matrix}$ giebt. Es würde sich demnach die neue Verbindung als Buntkupfererz darstellen, welches mit den Elementen des Schwefelkaliums verbunden ist. Das oben erwähnte Verhalten der Verbindung gegen Wasserstoff wird durch die Gleichung $2K_2S, 2FeS, 2Cu_2S\} Cu_2S_2 + H_2 = H_2S + 2K_2S + 2FeS + 3Cu_2S$ dargestellt.

9. *Natriumeisenkupfersulphuret-Kupfersulphid*, $Na_2FeCu_3S_4$ (gef. 10,98 Na, 14,77—14,58 Fe, 45,50—45,45 Cu, 30,09 S; ber. 10,94 Na, 13,32 Fe, 45,30 Cu, 30,44 S). — Bronzegelbe, lebhaft metallglänzende, äusserst dünne Krystallblättchen von zwei- und eingliedrigem Habitus, häufig durchbrochen und an den Rändern kammartig eingeschnitten, zu einem dunklen schwarzbraunen Pulver zerreiblich; werden beim Liegen an der Luft matt und ertheilen, mit Wasser behan-

delt, demselben eine alkalische Reaction. Im Uebrigen mit der entsprechenden Kaliumverbindung übereinstimmend.

Man erhält die Verbindung ähnlich wie die Kaliumverbindung unter Anwendung von Soda statt Pottasche. Die rationelle Formel ist nach der modernen Theorie $Na_2S, FeS, Cu_2S \} CuS$ oder $\begin{matrix} Cu_2S \\ Na_2S \end{matrix} \Big\{ \begin{matrix} Cu\,S \\ FeS \end{matrix}$ oder typisch unter XIII.



(Poggend. Ann. CXXXVIII. 299.)

Die beiden Salze, für welche oben unter X und XI die typischen Formeln aufgeführt sind und welche sich auch

$$K_2S, \overset{''}{Cu}_2S, \overset{''}{Cu}_2S, \overset{''}{Cu}_2S \} \overset{IV}{Cu}_2S_2 \quad \text{und}$$

$$Na_2S, Na_2S, \overset{''}{Cu}_2S, \overset{''}{Cu}_2S \{ \overset{IV}{Cu}_2S$$

schreiben lassen, können als die Repräsentanten einer grösseren Reihe analog krystallisirter Verbindungen angesehen werden, denen die allgemeine Formel

$$\overset{''}{X}S, \overset{''}{X}S, \overset{''}{X}S, \overset{''}{X}S \} \overset{IV}{Z}S_2$$

zukommt, wo X eine zweiwerthige Gruppe oder ein vierwerthiges Element bedeutet. Folgende Glieder sind vom Verf. dargestellt worden:

10. *Kaliumplatin-Sulphoplatinat*, $K_2S, \overset{''}{Pt}S, \overset{''}{Pt}S, \overset{''}{Pt}S \} \overset{IV}{Pt}S_2$ (gef. 7,42 — 7,41 — 7,24 K, 74,38 — 74,21 — 74,42 — 74,70 Pt, 18,17 S; ber. 7,38 K, 74,51 Pt, 18,11 S). — Kleine, harte, scharf und deutlich ausgebildete, sechsseitige Tafeln von blaugrauer Farbe und lebhaftem Metallglanze; die grösseren Blätter mit einem Stiche ins Röthliche sind unter dem Mikroskope in dünnen Schichten dunkelroth durchscheinend. Spec. Gew. 6,44 (bei 15°) bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, bei Luftabschluss unzersetzt erhitzbar, bei Luftzutritt wie Zunder verglimmend. Glührückstand ein Gemenge von schwefelsaurem Kalium und metallischem Platin. Beim Erhitzen in Chlorwasserstoffgas entweicht etwas Schwefelwasserstoff (kein oder nur äusserst wenig Wasserdampf); der Rückstand hiervon giebt an Wasser Chlorkalium ab; verdünnte Salzsäure löst alles Kalium, ohne dass Schwefelwasserstoff dabei entwickelt wird:

$$K_2S, 3PtS \} PtS_2 + H_2Cl_2 = K_2Cl_2 + H_2S, 3PtS \} PtS_2,$$

d. h. es entsteht *Hydrogenplatin-Sulphoplatinat*, eine Verbindung, die wenig Beständigkeit hat; sie giebt leicht ihren Wasserstoff und atmosphärischen Sauerstoff ab, wobei dann das an den Wasserstoff gebunden gewesene Schwefelatom auf 1 At. Einfach-Schwefelplatin übertragen wird:

$$H_2S, PtS, PtS, PtS \} PtS_2 + O = H_2O + 2(PtS, PtS_2).$$

Die Verbindung PtS, PtS_2 lässt sich entweder als Platinsesquisulphuret oder auch als Platinsulphoplatinat ansehen. Man erhält dieselbe in wasserhaltigem Zustande; sie hält ihr Wasser noch bei 120° zurück und giebt dasselbe, weiter erhitzt, ziemlich plötzlich ab.*

---

* Im Wasserstoffstrome erhitzt, giebt das Kaliumplatin-Sulphoplatinat Schwefelwasserstoff ab und verliert dabei $^3/_8$ seines Schwefelgehaltes.

$$K_2S, PtS, PtS, PtS \} PtS_2 + 8H = 4H_2S + \underbrace{K_2S, PtS + 3Pt}_{\text{Rückstand.}}$$

Der Rückstand ist also ein Sulphosalz: Schwefelkalium-Einfachschwefelplatin. Dasselbe ist graubraun, giebt an kaltes Wasser wenig Lösliches ab und macht dasselbe schwach alkalisch; verdünnte Salzsäure zieht den ganzen Kaliumgehalt aus.

Die Darstellung des Kaliumplatin-Sulphoplatinats geschieht durch Schmelzen von 1—2 Platinschwamm mit 6 reinem trocknen kohlensaure Kalium und 6 Schwefel und Auswaschen der Schmelze mit Wasser, wobei die Verbindung als krystallinisches Pulver zurückbleibt.

11. *Natriumplatin-Sulphoplatinat*, $Na_2S,\overset{II}{Pt}S,\overset{II}{Pt}S,\overset{II}{Pt}S\}\overset{IV}{Pt}S_2$ (gef. 4,38 Na, 77,2—76,52 Pt, 18,91 S; ber. 4,47 Na, 76,85 Pt, 18,68 S). — Verf. erhielt diese Verbindung als Nebenproduct bei Darstellung der unter 14 zu beschreibenden Verbindung; sie blieb nach dem Abschlämmen der Schmelze von 1 Platinschwamm, 2 Soda und 2 Schwefel als ein blaugraues, vollkommen gleichmässiges Krystallpulver von lebhaftem Metallglanze, welches bei gewöhnlicher Luft keine Veränderung erleidet, zurück. Spec. Gew. 6,27 (bei 15° C.).

12. *Kaliumplatin-Sulphostannat*, $K_2S,\overset{II}{Pt}S,\overset{II}{Pt}S,\overset{II}{Pt}S\}\overset{IV}{Sn}S_2$. Durch Schmelzen von 2 Platinschwamm, 1 Zinnsulphid, 3 kohlensaurem Kalium und 3 Schwefel erhielt der Verf. nach dem Auswaschen der Schmelze ein grobkörniges, dunkel cochenillerothes Krystallpulver, welches er für mit einer früher von ihm beschriebenen (vergl. *C.-Bl. 1870. 100*) Kaliumplatin-Oxysulphoplatinostannat genannten Verbindung identisch erklärt. Dieser letztere Körper enthielt zwar, wie aus der Einwirkung des Chlorwasserstoffes hervorging, etwas Sauerstoff, den der Verf. für einen wesentlichen Bestandtheil der Verbindung ansah, doch hat er sich nachträglich überzeugt, dass sich der Körper in völlig sauerstofffreiem Zustande darstellen lässt, aber die Eigenschaft besitzt, beim Erhitzen an der Luft Sauerstoff anzuziehen. Hiernach sind sowohl der a. a. O. gegebene Name als auch die dort aufgestellten Formeln zurückzuweisen. Rechnet man die früher gegebenen analytischen Daten nach Abzug des Sauerstoffes um, so erhält man Zahlen, die mit der hier gegebenen Formel übereinstimmen (gef. 7,90 K, 60—55 Pt, 12,07 Sn, 19,7 S; ber. 7,98 K, 60,40 Pt, 12,03 Sn, 19,58 S). — Das früher beschriebene Verhalten, welches durch diese neueren Untersuchungen bes tätigt wird, muss nun anders erklärt werden; nämlich das Abgeben des Kaliumgehaltes beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure und Schwefelwasserstoffentwickelung geschieht unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes nach den Formeln

$$K_2S,3PtS\}SnS_2 + 2HCl = 2KCl + H_2S,3PtS\}SnS_2 \text{ und}$$
$$H_2S\ 3PtS\}SnS_2 + O = H_2O + 2PtS\}PtS_2,SnS_2.$$

Vergleiche die analoge Reaction der Verbindung 10. Der dabei verbleibende Rückstand $2PtS\left\{\begin{matrix}\overset{IV}{Pt}\overset{IV}{S}_2\\ SnS_2\end{matrix}\right.$ ist somit ein Platinsulphoplatinat, in welchem die Hälfte des vierwerthigen Platins durch Zinn vertreten ist. Die Einwirkung von Wasserstoff in der Glühhitze erklärt sich nach der Formel

$$K_2S,PtS,PtS,PtS\}SnS_2 + 8H = 4H_2S + K_2S,PtS + 2Pt + Sn,$$

welche Reaction ebenfalls analog der entsprechenden des Salzes No. 10 ist.

13. *Natriumplatin-Sulphostannat*, $Na_2S,PtS,PtS,PtS\}SnS_2$. — Auch die in der oben erwähnten früheren Abhandlung unter dem Namen Natriumplatinoxysulpho-Platinostannat enthält den Sauerstoff nicht als wesentlichen Bestandtheil und daher muss letzterer Name sowie die dort gegebene Formel hinfällig erscheinen. Wenn man die früheren Analysen nach Abzug des Sauerstoffes umrechnet, so erhält man Zahlen, welche mit der jetzt aufgestellten Formel übereinstimmen (gef. 4,82 Na, 62,54 Pt, 12,24 Sn, 20,02 S; ber. 4,85 Na, 62,45 Pt, 12,44 Sn, 20,26 S) und nach welcher die Verbindung als der letzterwähnten Reihe angehörig erscheint. Dargestellt wird sie durch Schmelzen von 1 Platinschwamm, $^1/_2$ Zinnchlorid, 3 reiner Pottasche, $^1/_2$ reiner Soda und 3 Schwefel. Das Verhalten ist der unter 12 beschriebenen Kaliverbindung durchaus analog.

14. *Dinatriumplatin-Sulphoplatinat*, $Na_2S,Na_2S,\overset{II}{Pt}S\overset{II}{Pt}S\}\overset{IV}{Pt}S_2$. Bildet frisch bereitet und möglichst schnell bei abgehaltener Luft mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, dünne, glänzende, licht kupferrothe Nadeln, anscheinend dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehörig; giebt mit siedendem Wasser eine tief braunrothe Lösung und zersetzt sich damit; wird an der Luft schnell schwarzbraun und giebt dann mit Wasser einen Auszug, der kohlensaures Natron enthält; hierbei findet keine Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt. Auch ist kein freier Schwefel in

dem Rückstande durch Schwefelkohlenstoff nachweisbar; der Schwefel des Schwefelnatriums muss sich also auf das Platin übertragen haben, wofür auch die Analyse spricht. (Gef. 75,25 Pt, 24,75 S; ber. nach der Formel PtS_2: 75,52 Pt, 24,48 S). Die Zersetzungsgleichung dürfte demnach folgende sein:

$$2 Na_2S, 2 PtS\}PtS_2 + O_2 + 2CO_2 = 2 Na_2CO_3 + 3PtS_2.$$

Die Darstellung geschieht durch Schmelzen von 4 Platinschwamm, 6 trockener Soda und 6 Schwefel und Auswaschen der Schmelze, wobei für Luftabschluss gesorgt werden muss. (Durch Abschlämmen der Krystalle erhält man, wie oben erwähnt, als zweiten krystallinischen Rückstand das Salz No. 11.)

Wenn man frisch bereitetes Dinatriumplatin-Sulphoplatinat mit stark verdünnter Salzsäure behandelt, so wird alles Natrium beseitigt, es entwickelt sich kein Sckwefelwasserstoff und die Krystalle nehmen eine rothbraune Farbe an.

$2Na_2S, 2PtS\}PtS_2 + 4HCl = 4NaCl + 2H_2S, 2PtS\}PtS_2$; der Rückstand aber ist an der Luft äusserst unbeständig; er absorbirt Sauerstoff und verwandelt sich in Einfach-Schwefelplatin:

$$H_2S, H_2S, PtS, PtS\} PtS_2 + O_2 = 2H_2O + 3 PtS_2.$$

Die Zersetzung liefert also schliesslich dieselben Endproducte, wie die durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs und Kohlensäure bewirkte.

15. *Silberplatin-Sulphoplatinat*, $Ag_2S, Ag_2S, PtS, PtS\}Pt_2$ (gef. 35,79 — 35,56 Ag, 48,35 — 48,33 Pt, 15,41 S; ber. 35,52 Ag, 48,96 Pt, 15,79 S). — Lockeres wolliges Aggregat aschgrauer, dünner säulenförmiger Krystalle. Schwach glänzend an der Luft, bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, beim Erhitzen unter Luftabschluss Schwefel abgebend, Silber und Platin hinterlassend.. Dasselbe tritt ein beim Erhitzen unter Luftzutritt; Wasserstoff wirkt in der Glühhitze reducirend; Salzsäure wirkt nicht ein; warme Salpetersäure zieht das Silber aus und hinterlässt ein Gemenge von .Schwefel und Schwefelplatin; Königswasser giebt Chlorsilber und etwas Chlorplatin. Die Verbindung entsteht, wenn man frisch bereitetes Dinatriumplatin-Sulphoplatinat bei Abhaltung der Luft unter luftfreiem Wasser mit einer verdünnten Auflösung von Silbernitrat versetzt; dabei färben sich die hell kupferrothen Krystalle grau, behalten aber ihre Gestalt bei. Die neuen Verbindungen sind also als Pseudomorphosen der vorigen anzusehen. Die Reaction verläuft ganz glatt und vollendet sich in wenig Minuten:

$$2 Na_2S, 2 PtS\} PtS_2 + 4 AgNO_3 = 4 NaNO_3 + 2 Ag_2S, 2PtS\} PtS_2.$$

16. *Thalliumplatin-Sulphoplatinat*, $Tl_2S, Tl_2S, PtS, PtS\}PtS_2$ (gef. 50,07 — 50,28 Tl, 37,18 — 36,14 Pt, 12,33 S; ber. 50,99 Tl, 37,02 Pt, 11,99 S). Besteht, wie die vorige Verbindung, aus Pseudomorphosen nach Dinatrium-Sulphoplatinat. Aschgrau, mattglänzend, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig; an der Luft erhitzt unter Abgabe von schwefliger Säure in Thalliumsulphat und metallisches Platin übergehend. Die Krystalle geben an Wasser nichts Lösliches ab, an verdünnte Salzsäure dagegen allmälig den ganzen Thalliumgehalt, ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff. — Die Darstellung geschieht analog, wie bei No. 15; man versetzt die rasch ausgewaschenen Krystalle mit einer Auflösung von Thalliumsulphat, wobei die Farbe sich rasch ändert:

$$Na_2S, Na_2S, PtS, PtS\} PtS_2 + 2 Tl_2SO_4 = 2 Na_2SO_4 + Tl_2S, Tl_2S, PtS, PtS\} PtS_2.$$

Das Natrium der Dinatriumverbindung lässt sich nun auch durch zweiwerthige Metalle, z. B. Eisen, Mangan, Cadmium, Kupfer, Blei und Quecksilber ersetzen, und zwar in ganz ähnlicher Weise, wie unter No. 15 und 16 beschrieben. Genauere Untersuchungen dieser und ähnlicher Verbindungen behält sich der Verf. vor.

(*Poggend. Ann., CXXXVIII. 604.*)

K. Preiss hat, ohne von den Untersuchungen Schneider's Kenntniss zu haben, * ein Kaliumeisensulphid dargestellt, welches dem in dieser Abhandlung unter No. 1 beschriebenen entspricht.

---

* In einem Briefe an die Redaction des „Journals für praktische Chemie" bemerkt Preiss, dass er die Verbindung bereits vor zwei Jahren im Laboratorium des Züricher Polytechnicums dargestellt habe, an der näheren Untersuchung aber verhindert war; Schneider's erste Veröffentlichung erschien im April 1869, während Preiss seine Untersuchungen im Monat Februar desselben Jahres bereits beendigt hatte.

Bei der Darstellung von Rhodankalium nach Liebig's Methode erhielt der Verf. ein krystallisirtes Kaliumeisensulphid. Da aber eine Reinigung desselben nicht möglich war, so wurden, um auf anderem Wege zu demselben Resultate zu gelangen, Schwefel, Eisen und Pottasche in verschiedenartigen Gewichtsverhältnissen zusammengeschmolzen, bis man schliesslich ein Präparat erhielt, welches constante Zusammensetzung besass und auch unter dem Mikroskope als vollkommen gleichartig erschien. Indess zeigte es in einigen seiner Eigenschaften bedeutende Abweichungen von dem früher erhaltenen Producte. Man erhält dasselbe, wenn man 5 Th. Schwefel, 5 Th. kohlensaures Kali und 1 Th. Eisen (durch Wasserstoff reducirtes Eisen oder als Ferrum limatum) innig mengt und in einem bedeckten Tiegel einer langsam steigenden Hitze aussetzt. Zuletzt wird eine Stunde lang helle Rothgluth erhalten. Nach dem Erkalten weicht man die halb metallisch glänzende, oft messinggelb gefärbte Schmelze mit Wasser auf und befreit den unlöslichen Rückstand von den löslichen Theilen durch Auswaschen mit Wasser. Ist die Darstellung gelungen, so klärt sich die Flüssigkeit rasch und bleibt farblos, höchstens schwach gelblich gefärbt von Kaliumpolysulphid; im anderen Falle dauert das Klären Stunden, oft Tage lang und das Waschwasser färbt sich mehr oder weniger grün. Man presst den Rückstand zwischen Fliesspapier und trocknet möglichst rasch bei 100°. Das so erhaltene Kaliumeisensulphid bildet nadelförmige Krystalle von bis 5 Mm. Länge und starkem halbmetallischen Glanze, röthlich violet gefärbt mit einem Stiche ins Gelbliche, unter dem Mikroskope als platte, vierseitige, oft unter einander der Länge nach verwachsene Prismen mit geraden Enden erscheinend. Spec. Gew. 2,563. Die Analyse ergab im Mittel 39,90 S, 35,34 Fe, 24,16 K, woraus sich die empirische Formel KFe_2S_4 oder die rationelle KS,Fe_2S_3 ableitet (ber. 40,25 S, 35,22 Fe, 24,53 K).

Die Verbindung ist in kaltem und siedendem Wasser unlöslich, wird von verdünnten Säuren heftig angegriffen, nach einiger Zeit aber hört die Einwirkung vollständig auf. Concentrirte Salzsäure bewirkt Zersetzung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel. Beim Kochen mit Lösungen von Alkalien, kohlensauren und Schwefel-Alkalien erfolgt keine Veränderung. Beim Digeriren mit einer Lösung von Cyankalium in gelinder Wärme wird dieses in Ferrocyankalium übergeführt, wobei auch etwas Schwefelcyankalium entsteht; in der Flüssigkeit findet sich dann Schwefelkalium und der Niederschlag besteht blos aus Schwefeleisen. Mit einer Lösung aus schwefligsaurem Natron gekocht, verliert die Verbindung ihre krystallinische Beschaffenheit, wird voluminös, schleimig, ist in diesem Zustande sehr leicht oxydirbar und löst sich in Wasser mit grünlicher Farbe. Die schweflige Säure geht dabei theilweise in unterschweflige Säure über, was auf Kosten von Fe_2S_3 erfolgt, indem dieses ein S abgiebt, so dass der Rückstand als eine Verbindung von einfach Schwefeleisen angesehen werden kann.

Beim Schmelzprocesse Behufs der Fabrication von gelbem Blutlaugensalze sind alle Bedingungen zur Bildung dieses Kaliumeisensulphids gegeben. Die Rohlaugen, sog. Blutlaugen, sind je nach dem Schmelzgange lichter oder dunkler, resp. weingelb bis grün gefärbt, mehr oder weniger trübe, abgesehen von der dunklen Färbung, welche dieselben überhaupt mit dem zunehmenden Alter anzunehmen pflegen. Die Ursache dieses Wechsels der Farbe und Klarheit der wässrigen Auszüge ist nach dem Erörterten in einer wechselnden Bildung von löslichem und unlöslichem Kaliumeisensulphid zu suchen. Die grünlichen Laugen entstehen, wenn die Temperatur im Schmelzofen nicht hinreichend hoch war, und damit im Zusammenhange erhält man eine geringere Ausbeute an Blutlaugensalz. War die Ofentemperatur hoch genug, so sind die Laugen schön weingelb und es hat sich blos Doppelsulphid gebildet. Verf. hat häufig beim Zerschlagen von erkalteter, aus dem Ofen gezogener Schmelze in den Poren derselben mittels der Loupe kleine Partien einer krystallinischen Substanz beobachtet, welche ganz der obigen Verbindung glichen. Die Entstehung derselben erklärt auch theilweise den Verlust an Kalisalzen, der sich in der Blutlaugensalzfabrication ergiebt.

Auch andere Alkalimetalle geben krystallisirte Doppelsulphide mit Eisen, besonders Natrium und Lithium. Nähere Mittheilungen hierüber behält sich der Verf. vor. (*Journ. f. prakt. Ch. CVII. 10.*)

Ueber die salpetrige Säure,

von

E. Fremy.

Die salpetrige Säure bietet drei bemerkenswerthe Eigenschaften dar. Das Wasser zersetzt sie in Salpetersäure und Stickoxyd, sie wirkt reducirend oder oxy-

direnď, sie kann durch wasserstoffhaltige Körper zersetzt und durch Substitution verändert werden.

Man nimmt gewöhnlich an, dass sich die salpetrige Säure in Berührung mit Wasser augenblicklich zersetzt nach

$$3\,NO_3 + HO = NO_5HO + 2\,NO_2,$$

eine Reaction, auf welche die Theorie der Schwefelsäurefabrication gegründet ist; diese Annahme erleidet indess Beschränkungen. Lässt man wenig Wasser auf überschüssige reine salpetrige Säure oder Untersalpetersäure N_2O_8 oder Salpetrig-Schwefelsäure $2SO_3,NO_3,HO$ einwirken, so bildet sich Stickoxydgas und Salpetersäure; Verf. hat auf diese Weise 20 Liter Stickoxyd dargestellt, das von schwefelsaurem Eisenoxydul vollständig absorbirt wurde, also rein war. Anders verhält es sich, wenn das Wasser im Ueberschusse ist; bringt man reine salpetrige Säure oder eine der genannten Verbindungen in einen Ueberschuss kalten Wassers, so kann sie sich auflösen, ohne Zersetzung zu erleiden, und diese Lösung besitzt eine grosse Beständigkeit. Sie lässt sich mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur unzersetzt aufbewahren, beim Kochen zersetzt sie sich unter Bildung von Salpetersäure und Stickoxyd, aber auch nicht augenblicklich. Die Lösungen der Verbindungen der salpetrigen Säure mit Salpetersäure oder Schwefelsäure in kaltem Wasser sind noch viel beständiger, als die Lösungen der reinen Säure. Fein vertheilte indifferente Substanzen, wie Sand, Gyps und vor Allem Kohle, bewirken in der Lösung eine augenblickliche Zersetzung zu Stickoxyd und Salpetersäure.

Die Lösung der salpetrigen Säure besitzt ähnliche reducirende Eigenschaften, wie die schweflige Säure. Die osmiumsauren Salze lassen sich mit salpetrigsauren Salzen zu Osmiten reduciren. Die Lösung von salpetriger Säure in Wasser zersetzt in der Kälte das übermangansaure Kali und reducirt augenblicklich das Goldchlorid; man kann mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali den Gehalt einer Lösung an freier oder mit Salpetersäure oder Schwefelsäure verbundener salpetriger Säure bestimmen. Schwefelwasserstoff wird augenblicklich unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Die salpetrige Säure ersetzt das Jod und Brom in den Bromüren und Jodüren, indem sie die Metalle oxydirt und den Salzen Anfangs eine alkalische Reaction ertheilt, wie Cloez gefunden hat; die sehr verdünnte Lösung von salpetriger Säure übt also auf die ozonometrischen Papiere genau dieselbe Wirkung aus, wie das Ozon.

Von allen Eigenschaften der salpetrigen Säure sind die die interessantesten, welche bei der Einwirkung der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffes zur Geltung kommen. In der Kälte giebt die schweflige Säure mit salpetriger Säure zuerst einige von den Doppelsäuren, welche Verf. als Schwefelstickstoffsäuren beschrieben hat. Diese Säuren widerstehen der Wirkung der Wärme nicht; lässt man die schweflige Säure in der Wärme auf die salpetrige Säure einwirken, so erhält man daher auch nur die Zersetzungsproducte der Schwefelstickstoffsäuren, nämlich Ammoniak, Stickoxyd und selbst Stickoxydul. Lässt man in der Kälte schweflige Säure auf die Salpetrig-Schwefelsäure (Bleikammersalz) einwirken, so entwickelt sich reines Stickoxyd, erwärmt man aber das Gemisch einer Lösung von schwefliger Säure mit einer von salpetriger Säure gelinde, so erhält man Stickoxydul. Diese Thatsachen haben ein grosses Interesse für die Schwefelsäurefabrication. Nach der Theorie sollte sich die Stickstoffverbindung unter der Einwirkung von Luft und Wasser immer wieder regeneriren, in Wirklichkeit finden aber ganz beträchtliche Verluste statt, deren Ursachen fast unbekannt sind; nach den angeführten Thatsachen scheint aber ein Ueberschuss an schwefliger Säure wesentlich den Verlust zu bedingen; trifft diese in dem Gay-Lussac'schen Condensator mit der Salpetrig-Schwefelsäure zusammen, so entwickelt sie aus ihr Stickoxyd, das für die Fabrication, weil es entweicht, absolut verloren ist; in der Wärme entwickelt sie aus ihm Stickoxydul, das in den Bleikammern auch nicht mehr gebraucht werden kann. Dazu kommt noch, dass nicht allein die salpetrige Säure durch die schweflige Säure in Stickoxydul übergeführt wird, sondern auch die Salpetersäure selbst, wenn man sie mit einer genügenden Menge schwefliger Säure erwärmt. Bestätigt wird diese Ansicht durch das Auftreten von Stickoxydul in den Bleikammern.

In ihrem Verhalten zum Wasserstoffe bietet die salpetrige Säure ein theoreti-

sches Interesse. Unter der Einwirkung des Wasserstoffes wird die Salpetersäure erst zu salpetriger Säure, dann wieder zu Ammoniak reducirt. Neben diesen beiden Körpern entsteht aber noch ein dritter, der, im Gegensatze zu den salpetrigsauren Salzen, das übermangansaure Kali selbst in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Alkali zersetzt. Man erhält ihn am Zweckmässigsten vermittelst Natriumamalgam. Bei der Einwirkung von Wasserstoff, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Sulphidin, den Alkalimetallen, Zink, Aluminium, Magnesium etc. auf salpetrige Säure oder die Salze derselben entsteht zwar fast stets diese Verbindung, aber nur in sehr kleiner Menge. Um jeden fremden Einfluss auszuschliessen, stellte Verf. salpetrigsaures Kali durch Glühen von Salpeter in einer Platinschale dar, oder er verwandte zu den Versuchen das Natronsalz, das man wegen der Leichtigkeit, mit der es krystallisirt, leicht rein erhalten kann. Die neue Verbindung besitzt ein sehr beträchtliches Reductionsvermögen. Aus Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen scheidet sie sofort Metall ab, aus Kupfersalzen Oxydulhydrat. Mangansaures Kali wird durch dieselbe entfärbt. Ihre Lösung kann im Vacuum zur Trockne verdunstet werden, ohne sich zu zersetzen. Sie widersteht lange Zeit der Einwirkung des kochenden Wassers, durch Essigsäure wird sie nicht zerstört, wohl aber durch stärkere Säuren. Beim Erhitzen mit überschüssigem Alkali entwickelt sie Ammoniak und Stickoxydul und verliert sofort ihre reducirenden Eigenschaften. Verf. lässt es unentschieden, ob man die Verbindung als einen amidartigen Körper, eine wasserstoffhaltige salpetrige Säure oder eine sauerstoffärmere salpetrige Säure betrachten soll.* In reinem Zustande hat sie Verf. noch nicht erhalten.

Auch die anderen derselben Gruppe angehörigen Säuren geben unter der Einwirkung von Natriumamalgam reducirende Substanzen; so giebt die arsenige Säure oder ihre Salze einen ebenso stark reducirenden, aber nicht so beständigen Körper, wie die salpetrige Säure. Er reducirt in der Kälte übermangansaures Kali, Gold-, Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze. Er löst sich in Wasser, die Lösung ist Anfangs farblos, zersetzt sich aber von selbst, indem sie braun wird und Wasserstoffarsen abscheidet. (*C. r. LXX. 61.*)

Ueber die Aethylreihe des Siliciums,

von

C. Friedel und A. Ladenburg.

Das Silicium ist nicht nur ein vieratomiges Element, wie der Kohlenstoff, sondern kann auch, wie der Kohlenstoff, als Verbindungsglied zwischen verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen dienen, und so Verbindungen liefern, welche die grösste Aehnlichkeit mit gewissen Kohlenwasserstoffen darbieten und denselben Sättigungsgesetzen folgen, wenn man das Silicium als Aequivalent des Kohlenstoffes auffasst. Von diesen siliciumhaltigen Kohlenwasserstoffen lassen sich mehrere Körper ableiten, in welchen Reste, die Silicium mit Kohlenstoff und Wasserstoff verbunden enthalten, die Rolle von Radicalen spielen, genau wie in den einfachen Kohlenwasserstoffgruppen; diese Verbindungen gehören der Methylgruppe des Siliciums an. Verff. haben nun eine der Aethylgruppe angehörige Verbindung des Siliciums dargestellt, in welcher ein At. Silicium ein zweites At. Silicium theilweise sättigt.

Viele Versuche schlugen fehl. Durch Metalle (Natrium, Zink) wird dem Siliciumchlorid nicht blos ein Theil, sondern alles Chlor entzogen. Wasserstoff, unter dessen Anwendung Ebelmen Titansesquichlorid erhielt, liefert nur eine kleine Menge Silicichloroform. Dagegen gelingt die partielle Reduction in folgender Weise:

Erhitzt man Siliciumjodür SiJ_4 einige Stunden mit sehr fein vertheiltem (reducirten) Silber auf eine seinem Siedepunkte nahe Temperatur (290—300°), wäscht aus dem Producte noch unverändertes Siliciumjodür mit Schwefelkohlenstoff aus und

---

* [Hydroxylamin; *C.-Bl. 1865. 910; 1869. 353.*]

löst zuletzt in einer grossen Menge heissen Schwefelkohlenstoffs, so erhält man schöne farblose, hexagonale, doppelbrechende Prismen, die an der Luft rauchen und sich unter Bildung einer weissen Substanz verändern. Mit Kalilauge entwickeln sie lebhaft Wasserstoff. Die Analyse erwies sie als das gesuchte Si_2J_6. Dasselbe hat sich so gebildet, dass dem Tetrajodür 1 At. Jod entzogen wurde und sich zwei Reste SiJ_3 vereinigten. Bei der Behandlung mit Kali entwickelt es 2H auf Si_2J_6, nach

$$Si_2J_6 + 4H_2O = 2SiO_2 + 6HJ + 2H.$$

Das *Siliciumhexajodür* lässt sich weder unter Atmosphärendruck noch im Vacuum destilliren. Es sublimirt theilweise; zersetzt sich dabei aber grösstentheils in Tetrajodür und einen orangerothen Rückstand, dessen Zusammensetzung der Formel SiJ_2 zu entsprechen scheint und sich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Siliciumchlorür nicht löst. Durch Wasser wird das Dijodür in eine weisse oder grauliche Substanz verwandelt, die mit Kali viel Wasserstoff entwickelt. Das Hexajodür schmilzt im Vacuum bei ungefähr 250°, aber scheint sich dabei theilweise zu zersetzen. Es löst sich in Schwefelkohlenstoff viel weniger als das Tetrajodür; bei 27° löst 1 Th. Schwefelkohlenstoff 2,2 Th. Tetrajodür und nur 0,26 Hexajodür.

Wirft man Krystalle des Hexajodürs in Eiswasser, so zersetzen sie sich ohne Wasserstoffentwickelung und es hinterbleibt eine weisse Substanz, die nach dem Trocknen im Vacuum und zuletzt bei 100° die Zusammensetzung $Si_2O_4H_2$ hat.

Diese Formel ergab sich aus der Menge Wasserstoff, welche die Substanz mit Kali entwickelt, ferner aus der Menge Wasser, welche sich beim Verbrennen derselben durch Sauerstoff bildete und endlich aus dem Gewichte des aus Kieselsäure bestehenden Rückstandes, der sich beim Erhitzen bildet, wobei die Substanz unter Wasserstoffentwickelung verglüht.

Das Hexajodür scheint in Berührung mit Wasser in ein Hydrat $Si_2(OH)_6$ umgewandelt zu werden, das unter Verlust von $2H_2O$ in $Si_2O_4H_2$ übergeht; dieser in seiner Constitution der Oxalsäure ähnliche Körper wird vom Verf. *Silicioxalsäurehydrat genannt.* Salze konnten von dieser Säure nicht erhalten werden; selbst die schwächsten Basen zersetzen sie unter Wasserstoffentwickelung.

Verff. haben mehrere Versuche angestellt, um aus dem Hexajodür eine unzersetzt flüchtige Verbindung zu erhalten. Sie fanden dabei, dass das Jodür durch Brom in ein Bromür verwandelt wird, ferner, dass das Jodür auf Natriumalkoholat einwirkt und dabei eine ätherartige Verbindung bildet. Bei der Einwirkung des Jodürs auf Zinkäthyl entstehen verschiedene Verbindungen.

Erwärmt man ein Mol. Hexajodür in kleinen Portionen mit 3 Mol. Zinkäthyl gelinde, so erfolgt Reaction und es scheidet sich bald eine weisse Masse ab; das Product wurde destillirt und das Destillat mit Wasser behandelt, um einen geringen Ueberschuss an Zinkäthyl zu zerstören, und sehr oft mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen, welche eine Substanz aufnahm, die *Siliciumtriäthyloxyd* zu sein schien. Dann wurde wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt destillirt, wobei zwei Flüssigkeiten getrennt wurden.

Die eine siedet bei 150—154° und ist $Si(C_2H_5)_4$, die andere siedet bei 250—253° und entsprach der Formel $Si_2(C_2H_5)_6$. Diese bildet eine klare Flüssigkeit von schwachem, dem des Siliciumäthyls ähnlichen Geruche und verbrannte mit leuchtender Flamme unter Bildung von Kieselsäurenebeln. Dampfdichte gef. 8,5, ber. 7,96. Bei 300° verändert es seine Farbe nicht merklich, geht aber zum Theil in eine in Schwefelsäure lösliche Substanz über, die ohne Zweifel Siliciumtriäthyloxyd $Si_2O(C_2H_5)_6$. Die Gegenwart dieser Substanz erklärt, dass die Dampfdichte zu gross gefunden wurde. (*Bull. soc. chim. XII. 92.*)

Kleine Mittheilungen.

Bestimmung des im Roheisen und Stahle chemisch gebundenen Kohlenstoffes; von Eggertz; Gruner. Roheisen und Stahl mit chemisch gebundenem Kohlenstoff geben eine braune, mehr oder weniger intensiv gefärbte Lösung, je nach dem Gehalte des gebundenen Kohlenstoffes. Eisen und freier Kohlenstoff (Graphit) bewirken diese Färbung nicht. Hierauf gründet der Verf. eine Me-

thode der Eisenanalyse: Man löst in einem gläsernen Probircylinder 10 Cgrm. des zu untersuchenden fein gepulverten Stabeisens, Stahls oder Roheisens in der Kälte, allmälig in 1,5—5 C.-C. salzsäurefreier Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. (etwa 25° B,). Je mehr Kohlenstoff das Eisen enthält, desto mehr Salpetersäure muss man anwenden. Nach einiger Zeit vollendet man die Auflösung im Wasserbade bei 80°, wobei man nur den unteren Theil des Glases bis auf etwa 15 Mm. in Wasser setzt. Es lässt sich hierbei eine schwache Entwickelung von Kohlensäure beobachten. Die Operation muss stets bei derselben Temperatur ausgeführt werden und jedes Mal eine gleich lange Zeit dauern (bei Stahl 2—3 Stunden), Nach Aufhören der Gasentwickelung wird der Cylinder in ein grosses, mit Wasser gefülltes Gefäss gebracht, um ihn auf eine bestimmte, stets gleiche Temperatur zu bringen. Dann wird die klare Flüssigkeit in eine Burette gefüllt und der im Glase bleibende Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure übergossen und vorsichtig über der Lampe erhitzt. Wenn sich kein Gas mehr entwickelt, so besteht der Rückstand blos aus Graphit oder Kieselsäure. Man fügt die erkaltete Lösung der in der Burette enthaltenen hinzu. Dann wird die Flüssigkeit so lange mit Wasser verdünnt, bis sie genau dieselbe Färbung, wie eine vorher ganz auf dieselbe Weise bereitete Normallösung besitzt. Diese muss eine solche Concentration haben, dass jeder C.-C. 0,0001 Gr. Kohlenstoff entspricht. Diese Lösung muss öfters frisch bereitet werden, da sie sich nicht hält, ja selbst im Laufe von 24 Stunden wird sie merklich blasser. Man kann aber statt derselben auch eine Lösung von gebranntem Zucker anwenden, der man durch Verdünnung genau denselben Farbenton gegeben hat. Sind beide Lösungen im Farbentone gleich, so muss auch von der zu untersuchenden Flüssigkeit jeder C.-C. 0,0001 Grm. Kohlenstoff entsprechen, woraus sich ohne Weiteres der Kohlenstoffgehalt der Probe ergiebt. — Aller zu Etskin in Schweden producirte Bessemerstahl wird nach dem Ausschmieden mit Zeichen markirt, welche seinen mittels der Eggertz'schen colorimetrischen Kohlenstoffprobe ermittelten Härtegrad bezeichnen. *(Chem. News XX. 65.)*

Grüner empfiehlt die Eggertz'sche Kohlenstoffprobe eindringlich und schlägt folgende Ausführungsweise vor. Man wägt 0,2 Grm. der durch ein Sieb mit 0,004 Meter weiten Oeffnungen hindurchgegangenen feinen Stahlspähne genau ab und löst dieselben in einem kleinen Glascylinder von 0,1—0,12 Meter Höhe und 0,1—0,12 Meter Weite in *chlorfreier* Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. (24° B.). Bei geringem Kohlenstoffgehalte des Stahls genügen 1,5—2,0 C.-C.; bei bedeutenderem Kohlenstoffgehalte (z. B. in weissem Roheisen) 4—5 C.-C. der Säure. Zur völligen Auflösung wird im Wasserbade bei 80° längere Zeit erhitzt. Man kann hierzu einen Porzellantiegel von 0,07—0,08 Meter Höhe und 0,025—0,03 Meter Weite anwenden, in welchem neben dem Probircylinder ein Thermometer eintaucht. Man muss stets bei gleicher Temperatur und unter ganz gleichen Umständen arbeiten. Die dunklen Flocken, welche in der Flüssigkeit herumschwimmen, vertheilen sich nach und nach unter Gasentwickelung und die Lösung färbt sich in gleichem Verhältnisse dunkler, bis nach 2—3 Stunden die Auflösung vollendet ist. Wenn dann noch trotzdem schwarze unlösliche Punkte sich zeigen, so rühren diese von Graphit her. Dann wird der Cylinder zur Abkühlung in kaltes Wasser getaucht und hierauf der Inhalt in eine in C.-C. getheilte Bürette gegossen. Man fügt soviel Wasser hinzu, bis man die Färbung der Normallösung erhält, welche sich in einem Glase von gleichem Durchmesser und gleicher Wandstärke befindet. Bei der Beobachtung hält man die Gläser gegen das einfallende Licht oder gegen ein Blatt weisses Papier und kann noch 0,1—0,2 C.-C. leicht unterscheiden, somit den Kohlenstoffgehalt bis auf 0,01—0,02 bestimmen. Die Normalflüssigkeit erhält man durch Lösen von Normalstahl mit auf analytischem Wege rmitteltem Kohlenstoffgehalte, den man auf soviel C.-C. verdünnt, als der Stahl Zehntel-Procent Kohlenstoff besitzt. Als Vorsichtsmaassregel empfiehlt der Verf. nicht über 80° zu gehen, und die Vergleichung an demselben Tage vorzunehmen, an welchem die Lösung erfolgte, oder die Normallösnng oft zu erneuern. Die Anfertigung derselben geschieht in der eben angegebenen Weise. Statt dessen kann man, wie schon von Eggertz angegeben wird, eine Lösung von gebranntem Zucker anwenden. Bei sehr geringem Kohlenstoffgehalte, z. B. 0,1—0,5 p. c. im Homogeneisen, ist die Lösung blässer als die normale Flüssigkeit, weshalb man letztere soweit verdünnt, dass jedem C.-C. 0,05—0,03 p. c. Kohlenstoff entsprechen. Ist der Kohlenstoffgehalt zu bedeutend (z. B. Roheisen), so fallen die Angaben dieser Proben ungenauer aus.

Die Eggertz'sche Probe leistet vorzügliche Dienste auf Werken, die bei Verarbeitung fortwährend gleicher Rohmaterialien Stahl liefern, der nur durch den Kohlenstoffgehalt verschieden ist. Dagegen lassen sich z. B. Stahlsorten von verschiedenem Ursprunge mittels dieser Probe nicht vergleichen, da auch andere Substanzen (Schwefel, Kupfer, Phosphor, Silicium) die Qualität des Stahls wesentlich verändern können, namentlich hinsichtlich Härte und Festigkeit, wäh end Härte und Zähigkeit auch hauptsächlich vom Kohlenstoffgehalte abhängen. *(Berg- u. Hüttenmännische Ztg. 1869. 52.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 8. **Chemisches Central-Blatt.** 23. Februar 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

L. Pfaundler hat wie Dittmar *(C.-Bl. 1870. 17.)* Untersuchungen über die *Dissociation* der Schwefelsäurehydrate angestellt, indem er durch die Hydrate H_2SO_4, $H_2SO_4 + H_2O$, $H_2SO_4 + 2H_2O$ u. s. w. bei Temperaturen zwischen 0° und dem Siedepunkte so lange trockene Luft leitete, bis der Rückstand constante Zusammensetzung besass, und dabei Resultate erhalten, welche mit denen von Dittmar sehr nahe übereinstimmten. Verf. beabsichtigt den Grad der Dissociation und ihrer Grenzen in einer flüssigen Verbindung noch in anderer Weise zu bestimmen. Er ermittelt zunächst die Wärme, welche frei wird beim Mischen gleicher Moleküle der Bestandtheile der Verbindung bei einer Temperatur unterhalb der unteren Grenze der Dissociation, dann in höherer Temperatur. Innerhalb der Dissociationsgrenzen wird eine geringere Wärmemenge frei werden. Die höchste Temperatur, bei welcher noch die ganze Wärmemenge frei wird, ist die untere Dissociationsgrenze, die tiefste Temperatur, bei welcher keine Wärme mehr frei wird, die obere Dissociationsgrenze. *(Zeitschr. Ch. VI. 66.)*

Nicht blos bei der langsamen (Schönbein), sondern *bei jedweder Verbrennung* bildet sich nach O. Loew *Ozon*. Bläst man durch eine Flamme, z. B. durch die kurze Flamme eines Bunsen'schen Brenners, einige Secunden lang einen starken Luftstrom (fast bis zum Verlöschen der Flamme), und hält dem Luftstrome ein geräumiges Becherglas entgegen, das man nach dem Blasen sofort mit einer Glasplatte bedeckt, so lässt sich im Glase (am Geruche, an der Reaction gegen Guajacpapier und gegen Jodkalium) Ozon nachweisen. Es bildet sich also bei jeder lebhaften Verbrennung Ozon, und zwar mehr, als zur Verbrennung nöthig ist; dieser Ueberschuss an Ozon wird durch die hohe Temperatur der Flamme wieder zerstört, durch Abkühlen derselben aber nachweisbar. *(Ztschr. Ch., VI. 65.)*

* Wüllner weist die von Dubrunfaut *(C.-Bl. 1870. 51)* aufgestellte Behauptung zurück, dass die mehrfachen Spectren des Wasserstoffs und des Sauerstoffs ihren Grund in Verunreinigung der einfachen Gase, namentlich mit Stickstoff hätten. *(C. r. LXX. 125.)*

* A. Lieben hat eine grosse Anzahl Substanzen darauf untersucht, ob sie beim Behandeln mit Jod und Kali *Jodoform* geben und knüpft hieran Erörterungen über die Constitution ist derjenigen, welche Jodoform bilden *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VII. 218.)* — Im *Harne* immer eine Substanz enthalten, welche Jodoform giebt, die aber kein *Alkohol* ist; nach Alkoholgenuss lässt sich Alkohol aus Harn darstellen. *(A. a. O. 236.)*

* *Perchlormethan* (Zweifach-Chlorkohlenstoff, CCl_4) giebt mit nascirendem Wasserstoffe nach Regnault und nach Geuther leicht Chloroform. Leitet man aber Wasserstoff und Perchlormethandampf durch ein schwach glühendes Rohr, so krystallisirt nach G. Städeler *Perchloräthan* (Kohlentrichlorid, C_2Cl_6). *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VII. 168.)*

* A. Rossi hat den *normalen Propylalkohol* aus dem Aethylalkohole dargestellt, indem er den Aethylalkohol (Aethylchlorür) durch Cyankalium in das Cyanür verwandelte, dieses durch Kochen mit Kali in die Propionsäure, diese Säure nach Piria und Limpricht in den Aldehyd überführte, und diesen mit Natriumamalgam behandelte. Der Propylalkohol siedete bei 96—97° (743 Mmtr.) und gab bei der Oxydation mit Chromsäure reine Propionsäure. Das Bromür siedete bei 71° (749 Mmtr.), das Jodür bei 102° (752 Mmtr.). Die aus dem Propylcyanür dargestellte Buttersäure schien mit der Gährungsbuttersäure identisch zu sein. *(C. r. LXX. 129.)*

* Eine Lösung von *Oenanthol* in Weingeist scheidet nach H. Schiff beim Sättigen mit Salzsäure ein Oel, $C_7H_{14}\left\{\begin{matrix}O.C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right.$, *Septenoxäthylchlorür*, ab. Bei der (wiederholten) Destillation (bis 320°) wird die Substanz zersetzt; das Chlor entweicht als Salzsäure, Chlormethyl Chloräthylen und vielleicht Chloraceten, und es entstehen verschiedene Kohlenwasserstoffe, von welchen Verf. isolirt hat *Oenanthylen*, C_7H_{14} (Siedep. 90—100°), $C_{14}H_{26}$ (Siedep. 245—260°), $C_{14}H_{22}$ (Siedep. 320—330°), $C_{14}H_{18}$ (Rückstand bei 350°), ausserdem einen bei etwa 240° siedenden Körper $C_{16}H_{32}O$ oder $C_{14}H_{26}O$, der die Eigenschaften eines Aldehyds besitzt. — Auch der gelbe schwammige Rückstand, der bei der Destillation des Ricinusöls hinterbleibt, spaltet sich durch wiederholte Destillation in immer niedriger siedende Verbindungen, meist Kohlenwasserstoffe. — Zur Darstellung von Oenanthol wurde Ricinusöl in einem geräumigen Gefässe so lange destillirt, bis die Masse zu schäumen anfing; es wurden 12,7 p. c. reine Substanz und (aus 10 Kgrm. Oel) 50 Grm. weniger reine Verbindung mit Natriumdisulphit und 100 Grm. Akrolein erhalten. *(Zeitschr. Ch., VI. 75.)*

F. A. Mühlhäuser macht in Bezug auf die Angabe von Thudichum und Wanklyn *(C.-Bl. 1869. 1024)* über den *Wassergehalt des oxalsauren Silbers* darauf aufmerksam, dass er *(Ann. Ch. Pharm., CI. 177. 1857)* es bereits wasserfrei gefunden hat. *(Ztschr. Ch. VI. 74.)*

* *Sulphofumarsäure*, $COOH.CH_2.CHSO_2OH.COOH$, erhielt B. Credner durch Kochen von Fumarsäure mit saurem schwefligsauren Kali und kohlensaurem Kali als saures Kalisalz; die mit Ammoniak neutralisirte Lösung gab mit essigsaurem Blei ein unlösliches basisches Salz, aus welchem die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden wurde. Sie bildet einen farblosen Syrup, über Schwefelsäure leicht zerfliessliche Krystalle und ist dreibasisch; auch wurden basische und saure Salze erhalten. Die Säure und ihre Salze sind isomer mit der Sulphobernsteinsäure und ihren Salzen, aber nicht identisch. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge oder beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt die Sulphofumarsäure in Fumarsäure und schweflige Säure, beim Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure giebt sie Schwefelwasserstoff. *(Zeitschr. Ch., VI. 77.)*

E. Paterno unterscheidet vier verschiedene *Crotonsäuren*. 1) Die *Methacrylsäure*,
CH_3
$C = CH_2$, welche beim Schmelzen mit Kalihydrat Propionsäure und Ameisensäure giebt;
$COOH$
2) die flüssige, bei 127° siedende Säure von Stackwicz $CH_3 — C'' — CH_3 — COOH$, welche mit Kalihydrat Essigsäure liefert; 3) die noch bei — 15° flüssige, bei 171,9° siedende Säure von Geuther $CH_3 — CH = CH — COOH$, die wahrscheinlich mit der von Schlippe aus dem Crotonöle identisch ist; 4) die feste bei 72° schmelzende und bei 187,4° siedende Säure $CH_2 = CH — CH_2 — COOH$. *(Ztschr. Ch., VI. 88.)*

* Durch zweitägiges Einleiten von Chlor in Phenol und Fractioniren des bei 208—211° Uebergehenden erhielt F. Fischer *Dichlorphenol* (Schmelzp. 43°, Siedep. 209—210°). Es bildet mit Basen Salze, die nicht so beständig sind, wie die des Trichlorphenols, treibt beim Kochen die Kohlensäure aus Carbonaten, wird aber selbst durch Kohlensäure aus seinen Salzen abgeschieden. Verf. hat Salze desselben, sowie den Aethyläther (aus dem Kaliumsalze und Jodäthyl), Acetyldichlorphenol (aus Chloracetyl und Dichlorphenol) sowie Acetyltrichlorphenol dargestellt. *Dichlornitrophenol* bildete sich beim Eintragen von Dichlorphenol in rauchende Salpetersäure (Schmelzp. 121—122°, sublimirt unter 100°, verpufft). Auch von diesem hat Verf. Salze, den Aether und die Acetylverbindung untersucht. Durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure geht es in *Dichloramidophenol* über. *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VII. 180.)* — * Nach A. Faust und E. Saame sind die durch Einführung von Chlor und der Nitrogruppe in flüssiges Nitrophenol entstehenden *Nitrochlorphenole* identisch mit den Chlornitrophenolen, welche durch Nitriren des Chlor- und Dichlorphenols erhalten werden. Beide sind jedenfalls isomer mit den Nitrophenolen, welche durch Eintritt von Chlor und der Nitrogruppe in Orthonitrophenol entstehen. Gechlortes Phenol gab beim Eintragen in verdünnte Salpetersäure *Chlornitrophenol* (Schmelzp. 86—87°), von welchem Salze sowie der Aether dargestellt wurden; mit Zinn und Salzsäure gab es Chloramidophenol. *α-Chlordinitrophenol* wurde durch Behandeln des gechlorten Phenols mit rother Salpetersäure erhalten (Schmelzp. 81°). *Dichlornitrophenol* wurde erhalten durch Einleiten von Chlor in unter Wasser geschmolzenes Chlornitrophenol (Schmelzp. 121—122°). Die-

selben Chlornitrophenole erhielten Verff. auch durch Einführen von Chlor und der Nitrogruppe in flüssiges Nitrophenol. *β-Chlordinitrophenol* fand sich im Rückstande vom Chlornitrophenol (Schmelzp. 111°). *(Ann. a. a. O. 190.)* — * O. Seifart stellte das *Orthonitrodichlorphenol* dar durch Sättigen unter Wasser geschmolzenen Orthonitrophenols mit Chlor. Schmelzp. 125°, kaum sublimirbar; durch Reduction gab es *Orthoamidodichlorphenol* (Schmelzp. 165—166°). Ein isomeres *Dichlorphenol* wurde erhalten durch Behandeln von schwefelsaurem Orthoamidophenol mit salpetrigsaurem Kalium (Schmelzp. 65°, Siedep. 218—220°). *(Ann a. a. O. 198.)* — * Durch *Bromwasserstoff* wird das *Nitrobenzol* nach H. Baumhauer *reducirt* wie durch Jodwasserstoff, das gebildete Anilin erleidet aber zugleich Substitution durch Brom *(Di- und Tribromanilin)* *Salzsäure* gab beim Erhitzen mit Nitrobenzol vorzugsweise *Dichloranilin*. *Bromäthyl* liess das Nitrobenzol unverändert. *(Ann. a. a. O. 204.)*

* G. Städeler bestätigt die Angabe von Rossel, dass bei der Einwirkung von *Natriumamalgam* auf *Anisaldehyd* bei Abwesenheit von Wasser neben Hydranisoïn und Anisalkohol wirklich *Anissäure* entsteht. Salicylaldehyd, $C_7H_6O_2$, giebt mit Natriumamalgam und Wasser Saligenin (Reinecke und Beilstein). Durch Schütteln von trockenem Salicylaldehyd, der 12 Jahre lang unter Wasser aufbewahrt gewesen war, mit Natriumamalgam, erhielt Städeler eine bei 94—95° schmelzende, wahrscheinlich dreibasische Säure $C_{21}H_{22}O_8$, *β-Salylsäure*, deren wässrige Lösung sich beim Erkalten erst milchig trübt, ehe sie Krystalle absetzt, während frisch bereiteter Salicylaldehyd nur Saligenin gab. Es stellte sich heraus, dass das alte Salicylaldehyd schon β-Salylsäure enthielt neben einer bei 100—101° schmelzenden Säure $C_{14}H_{14}O_5$, *α-Salylsäure*, die zweibasisch zu sein scheint. Auch die Lösung dieser trübt sich beim Erkalten milchig. Die Lösung der β-Salylsäure färbt sich mit Eisenchlorid schön violet, die der Salylsäure dagegen nicht. Sie haben sich durch Condensation von Salicylaldehyd unter Aufnahme von Wasser gebildet. *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VII. 159.)* — * *Salicylsäure* und *Acetamid* wirken nach P. Credner erst bei 188° auf einander ein, dann aber plötzlich unter schneller Temperaturerhöhung, wobei, gleichgültig in welchem Verhältnisse die Substanzen zugegen waren, ein harzartiger gelber Körper entstand. Mit *Benzamid* gab Salicylaldehyd einen Körper von ganz ähnlicher Beschaffenheit. *(Zeitschr. Ch., VI. 80.)*

* P. Liechti hat die *Oxysalicylsäure* mit der *Hypogallussäure* verglichen und gefunden, dass beide durchaus verschieden sind. Die Oxysalicylsäure wurde aus Monojodsalicylsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt. Monojodsalicylsäure wurde erhalten durch Behandeln von 1 Th. Salicylsäure mit 1 Th. Jod und 1/3 Th. Jodsäure in 25 Th. heissem Wasser, und von der Dijodsalicylsäure nur durch Umkrystallisiren der Natronsalze getrennt. Die Oxysalicylsäure besass alle von Matthiessen und Foster für die Hypogallussäure angegebenen Eigenschaften, krystall. aber nicht mit Krystallwasser, was bei der Hypogallussäure der Fall ist. Der Aether der Oxysalicylsäure, durch Behandeln der ammoniakal. Lösung mit Salzsäure und Krystallisiren aus Schwefelkohlenstoff rein erhalten, bildet bei 78° schmelzende Krystalle, die in ätherischer Lösung mit Ammoniak wahrscheinlich das Amid der Oxysalicylsäure geben; das Product wird an der Luft braun. — Durch Oxydation der Opiansäure dargestellte Hemipinsäure wurde in gelinder Wärme mit Jodwasserstoff behandelt, und der überschüssige Jodwasserstoff durch Quecksilberoxyd entfernt; aus der Lösung krystallisirte zuerst eine neue Säure, *Opinsäure*, $C_{14}H_{10}O_8$, in farblosen Prismen, welche Silber- und Kupferoxyd nicht reducirt; nach der Opinsäure krystallisirt die sog. Hypogallussäure, welche jedoch nicht die Zusammensetzung $C_7H_6O_4 + 1^1/_2 H_2O$, sondern $C_{14}H_{10}O_8 + 3 H_2O$ hat. Verf. nennt sie *Isopinsäure*. — Verf. beschreibt auch eine Anzahl Salze der Mono- und Dijodsalicylsäure; durch Erhitzen von Monojodsalicylsäure mit Ammoniak entstand nicht Amidosalicylsäure, sondern neben anderen Zersetzungsproducten ein bei 150° sublimirender Körper $C_{14}H_{12}O_7$. Endlich macht Verf. noch darauf aufmerksam, dass die Jodsalicylsäuren einbasisch, die Jodparaoxybenzoësäuren dagegen nach Peltzer entschieden zweibasisch sind. *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VII. 129; J. pr. Ch.. CVIII. 140.)*

* Durch Oxydation der Pyrogallussäure mit salpetersaurem Silber oder besser übermangansaurem Kali und Schwefelsäure hat A. Girard einen schön rothen, krystallisirenden, sublimirbaren Farbstoff, *Pyrogallin*, $C_{40}H_{16}O_{18}$, erhalten. *(Journ. ch. méd., 5. sér. VI. 6.)*

Zur *Darstellung der Gerbsäure* empfiehlt R. Hennig die Myrobalanen; sie kommt billiger zu stehen, als die aus Galläpfeln. Die Myrobalanen kosten 2½—3 Sgr. das Pfund und geben 45 p. c. Ausbeute. *(Pharm. Centralhalle; D. Ind.-Ztg. 1870. 48.)*

Dragendorff, Materialien zu einer Monographie des Inulins. *(Pharm. Zeitschr. f. Russland, VIII. 651.)*

* Erhitzt man *Morphin*, $C_{17}H_{19}NO_3$, einige Stunden mit viel überschüssiger Salzsäure auf 140—150°, so verwandelt es sich nach A. Matthiessen und C. R. A. Wright in die Basis $C_{17}H_{17}NO_2$, *Apomorphin*, die an der Luft in feuchtem Zustande grün wird. Sie bewirkt zu 1/16—1/4 Grain rasch Erbrechen und grosse Abgespanntheit. Arppe hat, wie Verff. zeigen, das schwefelsaure Apomorphin bereits durch Erhitzen von Morphin mit Schwefelsäure („Sulphomorphid“) erhalten. *(Proc. roy. Soc. XVII. 455; Ann. Chem. Pharm., Suppl.*

VII. 170.) — Apomorphin entsteht in derselben Weise auch aus Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$, dem nächst höheren Homologen des Morphins, unter Bildung von Methylchlorür. Es geht also das Codeïn entweder erst in Morphin über, und dieses verwandelt sich in Apomorphin, oder das Codeïn giebt erst Apocodeïn, und dieses liefert unter Verlust von CH_2 das Apomorphin. *(Proc. 460; Ann. 177.)*

Nach P. Guyot sind die *Rosolsäure* und das *Corallin* in reinem Zustande nicht giftig; schwefelsäure- oder phenolhaltige Rosolsäure ätzt die Haut. Aus unreiner Rosolsäure und überschüssigem Ammoniak dargestelltes Corallin ist giftig durch das Anilin, welches es enthält. Giftige Rosolsäure kann man mit Benzol reinigen. *(C. r. LXX. 134.)*

Roza, E., Bewegung der Chlorophyllkörner im Sonnenlichte *(C. r. LXX. 133.)*

Das *Vorkommen von Cadmium* beobachtete Dr. O. Grass zu wiederholten Malen auf den Fugen oder Spalten des kälteren Theiles der Brust in den Bleiöfen von Corphalie in Form kleiner Metalltröpfchen (zinkisches Cadmium), oder als Anflug farbloser, zarter, perlmutterglänzender Kryställchen (Chlorcadmium). *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1870. 52.)*

A. Stromeyer bespricht bekannte Versuche und Methoden zur *Darstellung des Kalis* aus Feldspath, Pflanzenasche, Runkelrüben (bei der Zuckerfabrication), Wollschweiss etc. *(Mitth. d. Gewerbe-Ver. f. Hannover 1869. 273.)*

Literarische Notizen über Stabeisenfabrication umfassen die Fortschritte der Stabeisenfabrication, wie sich dieselben aus der Journalliteratur der letzten 40 Jahre nachweisen lassen. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1870. 50.)* — v. Carnap, Bedingungen der Bildung des Spiegeleisens. *(D. ill. Gew.-Ztg 1869. No. 38; Polyt. C.-Bl. 1870. 156.)*

A. Riche und P. Champion haben ein Verfahren gefunden, nach welchem sich die *chinesischen Tamtams und Cymbeln darstellen* lassen. Es werden 23 Mm. dicke gegossene Platten einer Legirung von 78 (oder 80) Th. Kupfer und 22 (oder 20) Zinn in dunkler Rothgluth bis zu 4 Mm. Dicke ausgewalzt, die gerissenen Ränder abgeschnitten und die Platten von der Mitte nach dem Rande gleichfalls in dunkler Rothgluth concentrisch gehämmert, so dass die Mitte dünner wird als der Rand; ist das Metall beim Hämmern nicht mehr roth, so springt es unfehlbar. Man löscht, erhitzt und hämmert wieder. Hat das Instrument die genügende Stärke, so treibt man die Ränder auf und löscht zum zweiten Male. *(C. r. LXX. 85.)*

Gaiffe berichtet, dass bei dem *Vernickelungs*-Verfahren von Isaac Adams das Nickelbad durchaus frei sein muss von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Enthält das Bad davon auch nur die geringsten Spuren, so schlägt sich auf der Anode und Kathode Nickeloxyd nieder und das Bad wird schnell verändert Die Ammoniaksalze haben diesen Uebelstand nicht, und mit Nickelchlorür und Salmiak oder schwefelsaurem Nickel-Ammoniak hat Adams einen regelmässigen, selbst bei grosser Dicke leicht politurfähigen Ueberzug erhalten. *(C. r. LXX. 123.)* — Becquerel bemerkt hierzu, dass er bereits vor 8 Jahren in Gemeinschaft mit Edm. Becquerel zum galvanischen Ueberziehen mit Nickel oder Kobalt das Doppelsulphat dieser Metalle und der Alkalien, hauptsächlich aber des Salmiaks, angewandt habe. *(A. a. O. 124.)* Sie haben ihre Versuche wiederholt und gefunden, dass die Gegenwart von Kali nicht schadet, wenn man der Lösung des schwefelsauren Kali-Nickels nur Ammoniak zugesetzt, um die frei werdende Schwefelsäure zu binden, für den Fall, dass man kein Nickel als positive Elektrode genommen hat. *(A. a. O. 131.)*

* Heeren, Ueber Cämente (Fabrication, Erhärten, Festigkeit). *(Mitth. d. Gewerbe-V. f. Hannover 1869. 259.)*

Nach R. G. Hickey erhält man *Wasserstoff für Beleuchtungszwecke aus Kloakenmassen*, wenn man über diese in Retorten erhitzten Wasserdampf leitet; durch trockene Destillation stellt er aus den Kloakenmassen *Leuchtgas* dar. Die rückständige Kohle dient zur Deodorisation der Excremente, und giebt, wie die Rückstände im Condensator, einen trefflichen Dünger. Der Rückstand in der Vorlage kann mit Vortheil auf Salmiak verarbeitet werden. *(D. Industrie-Ztg. 1870. 45.)*

Schönes Dunkelblau (Spirit Blue) auf Tuchen ohne Indigo. Die Tuche werden in einer Lösung von 20 Pfd. gelbem Blutlaugensalze und 20 Quart Blausolution (aus 6 Quart Salzsäure, 3 Quart Salpetersäure und 1 Quart Schwefelsäure) gekocht, dann in demselben Bade nach Zusatz von noch 1 Qu. Schwefelsäure avivirt; sie sind dann hell kaliblau. Dann setzt man (1 Pfd) Fuchsin auf, wodurch sie dunkler werden. *(Musterztg. XIX. 30.)*

Eine *neue Appretur* für Gewebe besteht darin, dass man die Stoffe durch eine Lösung reinen Barytsalzes (Chlorbarium) passirt, dann in ein Bad von verdünnter Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salze und endlich in eine alkalische Lösung bringt. *(Musterzeitg. XIX 34.)*

Vorzügliche *salpetersaure Eisenlösung* für Kaliblau, Grün, Modefarben etc. auf Baumwolle. Man mischt 28 Pfd. Natronsalpeter, 20 Qu. Wasser und 4 Qu. engl. Schwefelsäure und trägt altes Eisen im Ueberschusse ein. *(Musterztg. XIX. 32.)*

Hanbury giebt Merkmale an zur Unterscheidung des ächten *burgundischen Pechs* vom nachgemachten. *(Schweizer Wochenschr. f. Ph.; D. Ind.-Ztg. 1870. 46.)*

Chandler, C. F., Prüfung des Bleiweisses. *(D. ill. Gew.-Ztg. 1869. No. 46; Polyt. C.-Bl. 1870. 157.)*

Gallseife stellt man nach A. Fichemont dar durch Mischen von 1 Th. grüner Seife, 1 Th. Marseiller Seife, $^1/_2$ Terpentin und 1 Th. Ochsengalle in der Wärme. *(Musterztg. XIX. 14.)*

Zur Darstellung von *Fleckwasser* für leinene und baumwollene Stoffe löst man nach A. Fichemont 5 Pfd. Chlorkalk in 2 Eimern heissem Wasser, 10 Pfd. Glaubersalz in 1 Eimer und 4 Pfd. krystallisirte Soda in 1 Eimer Wasser, und giesst die Lösungen zusammen. *(Musterztg. XIX. 15.)*

* C. Glaser beschreibt einen *neuen Gasofen zur Elementaranalyse.* Das Wesentliche an demselben ist, dass das Verbrennungsrohr in eine tiefe eiserne Rinne gelegt wird, die oben mit seitlichen Löchern versehen ist, so dass die heisse Luft auch die seitliche und obere Wand des Verbrennungsrohrs bespielen kann. Ausserdem beschreibt Verf. noch, wie er bei Verbrennungen im Sauerstoffstrome verfährt. *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VII. 213.)*

Ueber Molybdänsäure und ihre Verbindungen,

von

Franz Ullik.

Die vorliegende Untersuchung ist die Fortsetzung einer früheren Arbeit des Verf. über die Salze der Molybdänsäure. (*C.-Bl. 1867. 977.*)

1. *Vertretung der Schwefelsäure durch Molybdänsäure in isomorphen Doppelsalzen.* — A. a. O. erwähnte Verf. eines in schönen grossen Krystallen erhaltenen Salzes, welches Ammon, Magnesium, Molybdänsäure und Schwefelsäure enthielt. Die nähere Untersuchung desselben hat ergeben, dass ausser diesen Bestandtheilen auch noch Wasser in dieser Verbindung ist und dass die quantitative Zusammensetzung je nach der Bereitung verschieden ausfällt. Die Krystalle erwiesen sich nämlich als isomorphe Mischungen und lassen sich betrachten als schwefelsaure Ammon-Magnesia, in welcher wechselnde Mengen von Schwefelsäure durch Molybdänsäure vertreten sind.

Man erhält sie sehr leicht, wenn man Lösungen von molybdänsaurer Magnesia ($MgO,MoO_3 + 7HO$) und schwefelsaurem Ammon, oder von schwefelsaurer Magnesia und molybdänsaurem Ammon NH_4O,MoO_3) vermischt und zur Krystallisation bringt. Auch gelangt man dazu durch Behandlung eines Gemenges von molybdänsaurer mit schwefelsaurer Magnesia mit verdünntem Ammoniak und Krystallisirenlassen. Lässt man die Lösung freiwillig verdampfen, oder bewirkt man die Krystallisation durch Abdampfen und Abkühlen, so sind die Salze arm an Molybdänsäure, und zwar desto ärmer, je länger die Verdunstung dauerte, d. h. je verdünnter die Lösungen waren. Geht aber die Krystallisation rasch vor sich, so sind die Krystalle reich an Molybdänsäure; dies ist auch dann der Fall, wenn die Lösungen einen bedeutenden Ueberschuss von molybdänsaurem Ammon enthalten. Solche Krystalle erhält man daher, wenn man heisse, concentrirte oder gesättigte Lösungen beider einfachen Salze vermischt und durch Abkühlen zum Krystallisiren bringt; oder wenn man auf 1 Aeq. schwefelsaure Magnesia viel mehr als 1 Aeq. molybdänsaures Ammon nimmt und freiwillig verdunsten lässt. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in dem Verhalten der Lösung des molybdänsauren Ammons, welches bei freiwilligem oder mit Hülfe der Wärme bewirktem Verdampfen sich zersetzt, indem NH_3 entweicht und das Salz $3NH_4O,7MoO_3 + 4HO$ entsteht, welches an der Bildung des Doppelsalzes nicht Theil nimmt. Bei der Bereitung der an Molybdänsäure ärmeren Doppelsalze durch langsame Verdunstung oder Abdampfen in der Wärme und Abkühlen schiessen auch aus der letzten Mutterlauge ansehnliche Mengen jenes säurereichen Ammonsalzes an. Dieselbe Ursache mag auch das Verhalten der molybdänsäurereichen Doppelsalze haben; während nämlich die molybdänsäurearmen Doppelsalze luftbeständig sind, zersetzen sich jene beim Liegen an der Luft ziemlich schnell, indem sie Ammoniak und Wasser abgeben. Dies ist besonders bei der Analyse derselben zu beachten, welche, um richtige Resultate zu liefern, so rasch als möglich nach der Darstellung vorgenommen werden muss.

Diese Doppelsalze krystallisiren klinorhombisch. Die molybdänsäurearmen sind mitunter ziemlich gross, sehr gut ausgebildet, lebhaft glasglänzend, durchsichtig, in Wasser leicht löslich; verlieren beim Erhitzen Ammoniak und Wasser und hinterlassen ein Gemenge von schwefelsaurer und molybdänsaurer Magnesia.

Es wurden sechs Salze verschiedener Darstellung analysirt: I. Dargestellt durch Vermischen mässig concentrirter Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Ammoniak und freiwilligem Verdunsten; II. dargestellt durch freiwilliges Verdunsten der vereinigten Lösungen

von molybdänsaurem Ammon und schwefelsaurer Magnesia; III. erhalten durch Abdampfen der vereinigten Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und molybdänsaurem Ammon bis zur Salzhaut und Krystallisirenlassen; IV. dargestellt durch freiwilliges Verdunsten der vermischten concentrirten Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und molybdänsaurem Ammon, wobei auf 1 Aeq. schwefelsaure Magnesia ungefähr 2 Aeq. molybdänsaures Ammon kamen; V. erhalten durch Vermischen der heissen, sehr concentrirten Lösungen gleicher Aequivalente von molybdänsaurer Magnesia und schwefelsaurem Ammon und Erkaltenlassen; VI. dargestellt durch Vermischen heisser, sehr concentrirter Lösungen gleicher Aequivalente von schwefelsaurer Magnesia und molybdänsaurem Ammon und Krystallisirenlassen durch Erkalten.

							Verhältniss des Sauerstoffgehalts					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Magnesia	10,526	10,878	11,912	9,204	9,786	10,154	1	1	1	1	1	1
Ammon	12,052	13,310	13,930	11,882	11,988	12,745	0,88	0,941	0,973	0,993	0,942	0,965
Schwefelsäure	34,200	37,390	41,792	16,458	20,026	28,288	6	5,93	5,960	6,274	5,984	5,949
Molybdänsäure	13,816	9,374	3,432	38,561	33,274	20,969						
Wasser	29,400	29,048	29,834	23,895	24,931	27,844	6.207	5,934	6,021	5,770	5,662	6,094

Aus diesen analytischen Resultaten ist zu entnehmen, dass sich bei allen diesen Salzen das Sauerstoffverhältniss zwischen Magnesia, Ammon, Molybdänsäure und Wasser annähernd wie 1 : 1 : 6 : 6 herausstellt, wenn Schwefelsäure und Molybdänsäure als einander vertretend angenommen werden. Die Zusammensetzung lässt sich daher durch die Formel $MgO,NH_4O\left\{\begin{matrix} x\,MoO_3 \\ y\,SO_3 \end{matrix}\right\} + 6\,HO$ ausdrücken. Diejenigen von diesen Salzen, welche einen bedeutenden Gehalt an Molybdänsäure besitzen, haben den unverkennbaren Habitus der schwefelsauren Doppelsalze der Magnesiagruppe; die an Molybdänsäure armen dagegen zeigen einen anderen Habitus, was davon herrührt, dass gewisse Flächen an diesen vorherrschen, die jenen zwar nicht fehlen, aber in der Entwickelung gegen andere bedeutend zurücktreten. Die Krystalle sind vom Prof. v. Zepharovich krystallographisch untersucht und als isomorph mit den bekannten schwefelsauren Doppelsalzen der sogenannten Magnesiagruppe erkannt worden. Es ist somit erwiesen, dass in dem schwefelsauren Magnesium-Ammoniumdoppelsalze wechselnde Mengen von Schwefelsäure durch Molybdänsäure vertreten werden können ohne wesentlichen Einfluss auf Krystallform.

Verf. bemerkt noch, dass er durch Zusammenbringen von molybdänsaurer Magnesia mit einfach-chromsaurem Ammonium in wässriger Lösung und freiwillige Verdunstung gelbe Krystalle erhielt, welche Ammon, Magnesia, Chromsäure, Molybdänsäure und Wasser enthielten und ganz ähnliche Krystallformen mit den obigen Doppelsalzen zeigten. Da die chromsauren Salze isomorph mit den schwefelsauren sind, lässt sich schliessen, dass jene gelben Krystalle bezüglich der Zusammensetzung und Krystallform ganz analog den molybdänsäurehaltigen Doppelsalzen sind.

2. *Hydrate der Molybdänsäure.* — In der oben citirten früheren Abhandlung hat der Verf. bereits angegeben, dass die Molybdänsäure bei bestimmten Temperaturen constante Mengen von Wasser zurückhält. Genaue Versuche haben nun ergeben, dass diese constanten Mengen bestimmten Hydraten entsprechen.

Es wurden folgende Bestimmungen gemacht: I. drei Säuremengen von verschiedenen Darstellungen wurden in dünnwandigen, mit gut eingeriebenen Glasstöpseln versehenen Flaschen der betreffenden Temperatur (a) 100°, b) 120° und c) 160—170° ausgesetzt, bis die drei oder vier letzten Wägungen übereinstimmten. Der Zeitraum zwischen je zwei der letzten Wägungen betrug 2, 3, auch 4 Tage. II. Andere Mengen wurden wochenlang über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. III. Molybdänsäurelösung wurde im Wasserbade eingedampft, wobei sich ein weisses Pulver abschied. Dieses wurde mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. IV. MgO_3, $MoO_3 + HO$ wurde mit einem grossen Ueberschusse von concentrirter Salpetersäure gekocht. Der erhaltene (magnesiafreie) Niederschlag wurde mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. V. Eine Lösung von amorpher Molybdänsäure wurde mit Schwefelsäure gekocht. Der dabei erhaltene weisse Niederschlag mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen, bis alle Schwefelsäure entfernt war, abfiltrirt, zuerst über Aetzkalk und dann bei 100° getrocknet. Die Resultate waren:

I.a	II.	I.b	I.c	III.	IV.	V.
6,471	—	3,284	1,510	—	—	—
5,854	6,557	2,951	1,708	2,688	—	—
6,375	6,684	3,259	1,644	2,865	2,587	2,419
Mittel: 6,233	6,220	3,164	1,620	2,776	2,587	2,419 p. c. HO.

Daraus berechnet der Verf. folgende Formeln:

	$2 MoO_3 + HO$	$4 Mo_3 + HO$	$8 MoO_3 + HO$	$5 MoO_3 + HO$
welche verlangen	6,04	3,114	1,581	2,507

Hiernach nimmt der Verfasser 4 Hydrate der Molybdänsäure: $2 MoO_3, HO$ — $4 MoO_3, HO$ — $5 MoO_3, HO$ — $8 MoO_3 HO$ an. „Muthmasslich existiren auch die Hydrate $6 MoO_3$, HO und $10 MoO_3 HO$, zu deren Annahme unsichere Bestimmungen zu Grunde liegen, obzwar bei dem letzteren die Wahrscheinlichkeit dadurch erhöht wird, dass demselben ein bestimmtes Salz entspricht (s. u.).“ Ausserdem hat Verf. bei seinen Untersuchungen auch einmal ein Hydrat erhalten, dessen Analyse annähernd mit der Formel MoO_3, HO übereinstimmte.

Als er nämlich das Salz MgO, $MoO_3 + 7 HO$ in wässriger Lösung mit etwa der äquivalenten Menge Salpetersäure versetzte und längere Zeit stehen liess, setzte sich zunächst eine geringe Menge eines feinen weissen Pulvers ab, welches abfiltrirt wurde. Dann blieb die Flüssigkeit längere Zeit hindurch klar und verdunstete zu beträchtlicher Concentration, bis endlich krystallinische Krystalle sich abschieden, welche unter der Lupe betrachtet als ein Aggregat feinnadelförmiger schiefer Prismen erschienen. Die Analyse ergab 12,350 p. c. HO; obige Formal verlangt 11,392 p. c. HO.

3. *Salze der Molybdänsäure, welche 8 und mehr Aequ. MoO_3 enthalten.* — *Natronsalz*, NaO, $10 MoO_3 + 21 HO$, erhalten durch Auflösen von NaO, $3 MoO_3 + 7 HO$ in der entsprechenden Menge einer Lösung von amorpher Molybdänsäure, oder: durch Auflösen von kohlens. Natron in der Lösung der Molybdänsäure im Aequivalentverhältnisse von 1 : 10. Schiefe, glasglänzende Prismen, mitunter ziemlich gross, in kaltem Wasser langsam, aber reichlich löslich. Beim Aufbewahren werden die Krystalle unter Verlust von Wasser trübe, rissig, wachsglänzend, leicht zerreiblich und von stearinsäureähnlichem Aussehen. Sie wurden von Zepharovich untersucht, welcher fand, dass trotz der krystallographischen Verwandtschaft der Gestalten dieses Salzes und des achtfach sauren NaO, $8 MoO_3 + 17 HO$ doch deutliche Winkeldifferenzen der Kantenwinkel bestehen. (Analyse gef. 3,274—3,325—3,595—3,255 NaO und 20,915—20,703—20,186—20,660 HO; ber. 3,262 NaO und 20,616 HO.). — *Natronsalz*, NaO, $10 MoO_3 + 12 HO$. Erhalten durch Versetzen einer Lösung von NaO, $MoO_3 + 2 HO$ mit soviel wässriger Salzsäure, dass die darin enthaltene Menge ClH dem NaO äquivalent ist. Unter Erwärmen im Wasserbade scheidet sich das Salz ziemlich rasch als weisses krystallinisches Pulver ab, welches sich gut waschen lässt (gef. 3,714 NaO und 13,194 HO; ber 3,694 NaO und 12,872 HO). — *Natronsalz* NaO, $16 MoO_3 + 9 HO$. Nach einer Angabe von Svanberg und Struve (C.-Bl.l. 1848 p. 730) scheidet sich beim Erhitzen einer Lösung von neutralem, molybdänsaurem Natron mit concentrirter Salpetersäure ein unlösliches, gelbes Pulver ab, das nur sehr wenig Natron enthält. Verf. bestätigt diese Erscheinung und fügt hinzu, dass, wenn das Natronsalz ganz rein war, der Niederschlag auch eine rein weisse Farbe zeigt. Er hat denselben als ein Natronsalz der Molybdänsäure mit $16 MoO_3$ erkannt. Man könnte, durch den hohen Säuregehalt misstrauisch gemacht, annehmen, dass der vorliegende Niederschlag ein Gemenge von Molybdänsäure und einem säurereichen Salze sei; dann wäre aber jedenfalls anzunehmen, dass die verschiedenen bei getrennten Darstellungen erhaltenen Producte ungleiche Zusammensetzung zeigen sollten. Der Verf. hat deshalb das Salz verschiedene Male dargestellt und dazu immer verschiedene Mengen von Natronsalz und Salpetersäure verwendet. Die so erhaltenen Niederschläge wurden mit salpetersäurehaltigem Wasser durch Decantiren sehr lange und gut ausgewaschen. Sie zeigten, wie die Analyse ergab, eine solche Constanz im Natron- und Wassergehalte, dass man sie als eine bestimmte chemische Verbindung ansehen kann. Die anhängende Salpetersäure geht beim Trocknen und langen Liegen vollständig fort (gef. 2,561—2,630—2,481—2,433—2,441 NaO und 7,057—6,701—7,147—7,063—6,817 HO; ber. 2,516 NaO und 6,574 HO). — *Natronsalz* 2 NaO, $16 MoO_3 + 8 HO$. Versetzt man das vorige Salz mit der Lösung von 1 Aequ. kohlensaurem Natron, so findet Aufbrausen statt; es löst sich fast nichts, sondern es bleibt ein schwer lösliches Pulver (a) von der Zusammensetzung NaO, $8 MoO_3 + 4 HO$ zurück, also eine unlösliche Modification des krystallisirten achtfachsauren Natronsalzes. Derselbe Niederschlag wird erhalten, wenn man das vorige Salz mit 2 Aequ. kohlensaurem Natron versetzt. Es geht hierbei ein Theil in Lösung, der Rückstand (b) hat aber ebenfalls die angegebene Zusammensetzung (gef. (a) 4,048, (b) 4,370 NaO, (a) 6,154, (b) 6,133 HO; ber. 4,944 NaO, 5,741 HO). (Die starke Abweichung des gefundenen Natrongehaltes von dem berechneten erklärt der Verf. daraus, dass sich wahrscheinlich durch nicht genügendes Umrühren ein geringer Theil des sechszehnfachsauren Salzes der Einwirkung des kohlensauren Natrons entzogen hat und den Salzen a und b beigemengt geblieben ist.) Die Ent-

stehungsweise dieses Salzes spricht für die oben angegebene Formel. Man kann annehmen, dass dasselbe aus dem vorigen Salze dadurch entsteht, dass 1 Aequ. HO durch 1 Aequ. NaO ersetzt ist. Da man mit der doppelten Menge von kohlensaurem Natron auch nur dasselbe Salz, wie (a) erhält, so folgt, dass nur 1 Aequ. basisches Wasser vorhanden und die in jenem Salze enthaltene Polymolybdänsäure eine zweibasische ist. Bei dieser Behandlung kann daher das kohlensaure Natron nur einen Theil des sauren Salzes in das neutrale umwandeln und es muss ein zweites Salz nebenbei entstehen. Dies ist auch wirklich der Fall; denn lässt man die bei der Bereitung des Salzes (b) erhaltene und vom Unlöslichen getrennte Flüssigkeit freiwillig verdampfen, so scheidet sich eine Substanz aus von gleichem äusseren Ansehen, wie das Salz $NaO, 3MoO_3 + 7HO$ (gef. 13,184, ber. 12,863 Na). Erwägt man nun, dass, wie der Verf. schon früher gezeigt (Centralbl. 1867 S. 983) das vierfachsaure Salz bei freiwilliger Verdunstung leicht in dreifachsaures Salz und freie Molybdänsäure zerfällt, so kann man für die Entstehung des Salzes (b) folgende Gleichung aufstellen:

$$2(NaO, 16MoO_3, 9HO) + 4(NaO, CO_2) = 4CO_2 + 10HO + 2NaO, 16MoO_3, 8HO + 4(NaO, 4MoO_3).$$

In ähnlicher Weise, wie angegeben, entsteht durch Behandlung mit kohlensaurem Natron auch aus dem achtfachsauren Salze $NaO, 8MoO_3 + 17HO$ das vierfachsaure $NaO, 4MoO_3 + 6HO$). — *Magnesiasalz*, $Mg, 16MoO_3 + 30HO$. Entsteht, wenn man eine Lösung des neutralen Magnesiasalzes mit mehr Salpetersäure versetzt, als zur Bereitung des achtfachsauren Salzes nothwendig ist, und die Flüssigkeit ruhig stehen lässt. Weisser, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Absatz, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich (gef. 1,423—1,385 MgO; 18,830—19,019 HO; ber. 1,418 MgO, 19,149 HO).

Theorie der Molybdänsäuren. — Bei der grossen Analogie in vielen Verbindungsverhältnissen, welche die Molybdänsäure mit der Schwefelsäure und Chromsäure zeigt, und namentlich unterstützt durch die Eigenschaft jener Säure, die Schwefelsäure in gewissen Doppelsalzen ohne Aenderung der Krystallform vertreten zu können, nimmt der Verf. an, dass in der Molybdänsäure ein den Radicalen der Schwefelsäure und Chromsäure ähnlich constituirtes bivalentes Radical $Mo\Theta_2$ enthalten ist. Mit Hülfe der jetzt ziemlich allgemein üblichen Betrachtungsweise der Hydrate, der Basen und Säuren als Vereinigungen gewisser Reste lässt sich in Verbindung mit der Annahme der condensirten Verbindungen die Constitution vieler Körper von complicirter Zusammensetzung und sogenanntem hohen Aequivalent auf recht befriedigende Weise erklären. Dies gilt auch von den Verbindungen der Molybdänsäure. Sie gehört zu jenen Säuren, welche wie die Kieselsäure, Wolframsäure, Zinnsäure, Borsäure, Chromsäure eine grosse Mannichfaltigkeit der Verbindungsverhältnisse zeigen und eine Reihe von Polysäuren bilden. Die Molybdänsäure zeichnet sich namentlich durch die Reichgliedrigkeit und ziemliche Regelmässigkeit einer solchen Reihe aus.

Das bivalente Radical $Mo\Theta_2$ giebt mit 2 Mol. Hydroxyl das normale Hydrat

$$Mo\Theta_2<^{\Theta H}_{\Theta H}$$

Von diesem lassen sich mehrere condensirte Hydrate ableiten, und zwar, wie die Untersuchungen über die Hydrate und die Salze ergeben haben, folgende:

Dimolybdänsäure

$$\begin{array}{l} Mo\Theta_2<^{\Theta H}_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta H} \end{array}$$

Trimolybdänsäure

$$\begin{array}{l} Mo\Theta_2<^{\Theta H}_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta H} \end{array}$$

Tetramolybdänsäure

$$\begin{array}{l} Mo\Theta_2<^{\Theta H}_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta H} \end{array}$$

Pentamolybdänsäure

$$\begin{array}{l} Mo\Theta_2<^{\Theta H}_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta H} \end{array}$$

Octomolybdänsäure

$$\begin{array}{l} Mo\Theta_2<^{\Theta H}_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta H} \end{array}$$

Decamolybdänsäure

$$\begin{array}{l} Mo\Theta_2<^{\Theta H}_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta} \\ Mo\Theta_2<_{\Theta H} \end{array}$$

Alle diese Säuren sind dihydrisch und zweibasisch, wie das Verhalten ihrer Salze thatsächlich zeigt. Das einzige Anhydrid der Molybdänsäure ist $Mo\Theta_2—\Theta$. Es können ja überhaupt die unor-

ganischen Säuren mit bivalenten Radicalen nur ein wasserstofffreies Anhydrid liefern; wasserstoffhaltige und condensirte Anhydride, wie bei Säuren und mehrwerthigen Radicalen, z. B. der Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure, sind bei jenen Säuren unmöglich. Alle condensirten Säuren mit bivalenten Radicalen müssen 2 H enthalten, und zweibasisch sein; bei der Molybdänsäure stimmen die Thatsachen mit der Theorie gut überein. Die oben angeführten condensirten Molybdänsäuren hat der Verf. früher in derselben Reihenfolge mit den Aequivalentformeln $2\,MoO_3$, $HO-3\,MoO_3,HO$ $-4\,MoO_3,HO-5\,MoO_3,HO-8\,MoO_3,HO-10\,MoO_3,HO$ bezeichnet.

Die Dimolybdänsäure entspricht der Dischwefelsäure $\left.\begin{matrix}2S\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$, die Trimolybdänsäure der Trichromsäure, welche im Kaliumtrichromat $\left.\begin{matrix}3\,Cr\Theta_2\\K_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$ anzunehmen ist.

Vom normalen Hydrat sind abzuleiten die sogenannten neutralen und einfachsauren Salze, wie z. B. das Natriumsalz $\left.\begin{matrix}Mo\Theta_2\\Na_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,aq$ und das Magnesiumsalz $\left.\begin{matrix}Mo\Theta_2\\Mg\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 7\,aq$. Der Dimolybdänsäure entspricht als Dimolybdat das zweifachsaure Natriumsalz $2\,Mo\Theta_2, Na_2\}\Theta_3$. — Der Trimolybdänsäure entsprechen die dreifachsauren Salze, wie z. B. das Natriumtrimolybdat: $3\,Mo\Theta_2$, $Na_2\}\Theta_4 + 7\,aq$ ($= NaO, 3\,Mo_3 + 7\,HO$) und das Calciumtrimolybdat $3\,Mo\Theta_2, Ca\}\Theta_4 + 6\,aq$ ($= CaO, 3\,Mo\Theta_3 + 6\,HO$). Die dreifachsauren Salze erscheinen, wie der Verf. in der vorigen Abhandlung gezeigt, in zwei Modificationen, einer krystallinischen beständigen, schwer löslichen, und einer amorphen, leicht löslichen, höchst unbeständigen. In Bezug auf letztere spricht der Verf. die Ansicht aus, dass sie wohl betrachtet werden dürfen als moleculare Anlagerungen der leicht löslichen Dimolybdänsäure an das betreffende Normalsalz, welche dann durch Austritt von $1\,H_2O$ in das krystallinische Salz übergehen; z. B.

$$\left\{\begin{matrix}2\,Mo\Theta_2, H_2\}\Theta_3\\Mo\Theta_2,Na_2\}\Theta_2\end{matrix}\right\} - H_2\Theta = \left.\begin{matrix}3\,Mo\Theta_2\\Na_2\end{matrix}\right\}\Theta_4.$$

Der Tetramolybdänsäure entsprechen zwei Reihen von Salzen, nämlich die vierfachsauren und achtfachsauren; sie stehen zu einander, wie es das Verhalten des achtfachsauren Natriumsalzes gegen kohlensaures Natron zeigt, in der Beziehung der sauren Salze zu den neutralen. Die neutralen sind die vierfachsauren; nämlich: Natriumtetramolybdat $4\,Mo\Theta_2, Na_2\}\Theta_5 + 6\,aq$ ($= NaO, 4\,MoO_3 + 6\,HO$); saures Natriumtetramolybdat $4\,Mo\Theta_2NaH\}\Theta_5 + 8\,aq$ ($= NaO, 8\,Mo\Theta_3 + 17\,HO$).

Die Formeln der sauren Tetramolybdate, welche bivalente Metallradicale enthalten, müssten dann so geschrieben werden:

saures Magnesiumtetramolybdat $2(4\,Mo\Theta_2), MgH_2\}2\,\Theta_5 + 19\,aq$ ($= MgO, 8\,MoO_3 + 20\,HO$) und

saures Bariumtetramolybdat $2(4\,MoO_2), BaH_2\}2\,\Theta_5 + 17\,aq$ ($= BaO, 8\,MoO_3 + 18\,HO$).

Auch die vierfachsauren Salze zeigen in gleicher Weise ähnliche Modificationen, wie die dreifachsauren. Die krystallinische ist als das neutrale Tetramolybdat zu betrachten, die unbeständige amorphe Modification dagegen kann wieder als moleculare Verbindung aufgefasst werden; z. B. das Natronsalz als moleculare Anlagerung von 2 Mol. des sauren Natronsalzes der normalen Molybdänsäure an 1 Mol. Dimolybdänsäure, woraus dann wieder durch Verlust von 2 HO das neutrale Tetramolybdat entsteht.

$$\left\{\begin{matrix}2\,(Mo\Theta_2NaH\}\Theta_2)\\2\,(Mo\Theta_2)H_2\}\Theta_3\end{matrix}\right\} - 2\,H_2\Theta = \left.\begin{matrix}4\,Mo\Theta_2\\Na\end{matrix}\right\}\Theta_5.$$

Wenn aus dieser molecularen Anlagerung Wasser und 1 Mol. normales Molybdänsäurehydrat austritt, so entsteht das Trimolybdat:

$$\left\{\begin{matrix}2\,(Mo\Theta_2, NaH\}\Theta_2)\\2\,(Mo\Theta_2)H_2\}\Theta_3\end{matrix}\right\} - H_2\Theta - Mo\Theta_2, H_2\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}3\,Mo\Theta_2\\Na_2\end{matrix}\right\}\Theta_4.$$

Der Pentamolybdänsäure entspricht das Salz $NaO, 10\,MoO_3 + 21\,HO$, und zwar ist es ein saures Salz, da es grosse Aehnlichkeit mit dem sauren Salze der Tetramolybdänsäure zeigt: $5\,(Mo\Theta_2), NaH\}\Theta_6$.

Der Octomolybdänsäure entsprechen zwei Salze, ein neutrales und ein saures, und zwar das Salz $NaO, 16\,MoO_2 + 9\,HO$ und die unlösliche Modification des achtfachsauren: saures Natriumoctomolybdat $8(MoO_2), NaH\}\Theta_9 + 4\,aq$ ($= NaO, 16\,MoO_3 + 9\,HO$), und neutrales Natriumoctomolybdat $8(Mo\Theta_2), Na_2\,\Theta_9 + 4\,aq$ ($= 2\,NaO, 16\,MoO_3 + 8\,HO$). — Hierher ist auch das Magnesiumsalz $MgO, 10\,MoO_3 + 30\,HO$ zu rechnen: das bivalente Magnesium hält zwei Moleküle der Octomolybdänsäure zusammen, ähnlich wie bei Magnesiumtetramolybdat.

Der Decamolybdänsäure entspricht die schwer lösliche Modification des zehnfachsauren Salzes $NaO, 10\,MoO_3 + 12\,HO$; seine Entstehung erklärt sich leicht aus der Vereinigung zweier Moleküle des Pentamolybdates unter Austritt von H_2O bei Gegenwart einer Säure und Erwärmen:

$$2\,[5\,(Mo\Theta_2), NaH\}\Theta_6] - H_2O = 10\,(Mo\Theta_2), Na_2\}\Theta_{11}.$$

Von den Doppelsalzen der Molybdänsäure lassen sich die den schwefelsauren ähnlich zusammengesetzten auf folgende Weise construirt denken:

$$\left.\begin{matrix}Mo\Theta_2<\begin{matrix}\Theta K\\\Theta\end{matrix}\\Cr\Theta_2<\begin{matrix}\Theta\\\Theta K\end{matrix}\end{matrix}\right\}Mg + 2\,aq\ (= KO, MgO, MoO, CrO_3 + 2\,HO)$$

und ganz ähnlich wäre die Constitution der isomorphen Salze, in denen die Schwefelsäure in wechselnder Menge durch Molybdänsäure vertreten wird:

$$\left.\begin{matrix}\begin{pmatrix} x\,S\Theta_3 \\ y\,Mo\Theta_3 \end{pmatrix} < \begin{matrix} \Theta NH_4 \\ \Theta \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} y\,S\Theta_3 \\ y\,Mo\Theta_3 \end{pmatrix} < \begin{matrix} \Theta \\ \Theta NH_4 \end{matrix}\end{matrix}\right\} Mg + 6aq$$

Hiernach lässt sich die Constitution fast sämmtlicher Verbindungen der Molybdänsäure darstellen; nur zwei Arten von Verbindungen machen eine Ausnahme, nämlich das Doppelsalz KO, 2 Na, $3\,MoO_3 + 14\,HO$ und die Salze der allgemeinen Formel 3 RO, $7\,MoO_3 + NHO$. Ueber diese spricht sich der Verf. nicht näher aus.

Schliesslich äussert sich der Verf. noch über das sogenannte Constitutionswasser der Salze, worauf wir verweisen. (*Wiener Sitzungsber., LX. 295.*)

Ueber das Verhalten des Borax zu den Chromoxydsalzen,

von

Dr. M. Hebberling.

Im Lehrbuche der analytischen Chemie von Fresenius ist in der neuesten Auflage eine von Hart im Journ. für prakt. Chemie Bd. 67 angegebene Methode zur Aufschliessung des Chromeisensteins mitgetheilt, welche darauf beruht, dass das gepulverte Erz mit Borax, Soda und Salpeter geschmolzen wird, wodurch man leicht und in verhältnissmässig kurzer Zeit eine klare Schmelze erhält. Da im Lehrbuche keine weitere Andeutung vorhanden ist, wie die Chromsäure in der Lösung bestimmt werden soll, im vorhergehenden Absatze aber ein Verfahren zur weiteren Untersuchung der Schmelze: Lösen in Wasser, Abscheidung der Thonerde durch salpetersaures Ammoniak, Reduction der Chromsäure und Fällen mit Ammoniak angegeben ist, so wurde vermuthet, dass diese Methode auch hier anwendbar sei, dass trotz des vorhandenen Borax ein borsäurefreier Niederschlag erhalten werden könnte.

Ueber das Verhalten der borsauren Alkalien zu den Chromoxydsalzen finden sich in der Literatur nur sehr dürftige Notizen, und es war aus denselben nicht zu ersehen, wie die Zusammensetzung eines derartigen Niederschlages sei, und ob er unter gewissen Bedingungen borsäurefrei zu erhalten ist. Es liegen nur Angaben von Rose vor (*Jahresber. 1853. 318* und *1854. 297*), wonach in Lösungen von Eisenoxyd und Thonerdesalzen durch Borax immer ein basisch borsaures Salz entsteht. In der Originalarbeit von Hart ist eine Titrirung der Chromsäurelösung mit Zinnchlorür vorgeschrieben, ich konnte die Abhandlnng jedoch erst zu Handen bekommen, als bereits meine Untersuchungen begonnen hatten.

Borax in nicht zu grosser Menge zu den Lösungen der Chromoxydsalze gesetzt (ich verwandte eine durch schweflige Säure reducirte Auflösung von saurem chromsauren Kali), bringt einen graugrünen Niederschlag hervor. 50 C.-C. Lösung, welche 0,2190 Grm. Chromoxyd enthielten, wurden mit 3,26 Grm. Borax (auf 1 Aeq. Chromoxyd 5 Aeq. dieses Salzes, etwa so viel, als beim Aufschliessen des Erzes verwendet wird) versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, geglüht und gewogen. In zwei Bestimmungen wurden 0,2741 und 0,2764 Grm. erhalten. Die Niederschläge wurden unter Anwendung von Luftdruck sorgfältigst ausgewaschen und es blieb keine nennenswerthe Spur von Alkali im Niederschlage zurück, und da die Menge des Chromoxyds bekannt war, so konnte das Uebergewicht als Borsäure berechnet werden.

Die erhaltenen Niederschläge bestanden bei

	I.	II.	Quotient	Aequivalentverhältniss
Cr_2O_3	79,24	79,89	$\frac{1,036}{0,592}$	$\frac{7}{4}$
BO_3	20,76	20,11		
	100,00	100,00		

Versetzt man die Lösung des Chromoxyds mit Borax und dann mit Ammoniak, vertreibt den Ueberschuss desselben durch Kochen, so werden verschiedene Mengen von Niederschlag, je nach den angewandten Gewichten von Borax, erhalten; je weniger überschüssiger Borax in der Lösung vorhanden, desto weniger wird mit dem Chromoxyde ausfallen.

50 C.-C. der Chromoxydlösung geben mit			
Borax	3,26	0,55	0,12 Grm.
Niederschlag	0,2879	0,2634	0,2539 -
Darin sind enthalten			
Chromoxyd	76,06	83,14	86,25
Borsäure	23,94	16,86	13,75
	100,00	100,00	100,00
Darin ist das Aequivalentverhältniss			
Chromoxyd / Borsäure	6/4	9/4	12/4

Es ist jedoch auch möglich aus einer stark borsäurehaltigen Chromoxydlösung reines Oxyd zu erhalten, wenn man mit Kali ausfällt, den Niederschlag einige Zeit in der alkalischen Flüssigkeit kocht, decantirt und auswäscht, den grünen Niederschlag, der etwa 4 p. c. Alkali enthält, wieder löst und mit Ammoniak aufs Neue fällt. Es gelingt so leicht, ein Chromoxyd frei von Borsäure und Alkalien zu erhalten, denn 0,2490 Grm. Chromoxyd mit 3,26 Grm. Borax auf die angegebene Weise behandelt gaben bei

I.	II.	
0,2219	0,2192	Grm. Chromoxyd.

Die Methode der Aufschliessung des Chromeisensteins mit Borax lässt sich also sehr gut anwenden, wenn in der Schmelze nur das Chromoxyd bestimmt, und die zuletzt angegebenen Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden. (*Vom Verf. mitgeth.*)

Ueber das Sanguinarin,

von

H. Naschold.

Neun Pfund *Radix Sanguinariae canadensis* wurden nach der combinirten Methode von Dana und Probst auf Sanguinarin verarbeitet. Die zerstossene Wurzel wurde in 8--10 je zweistündigen Operationen mit Alkohol von 98—99 p. c. Tr. erschöpft, ein Theil des tief blutroth gefärbten Auszuges mit dem halben Volumen Wasser versetzt und durch Destillation vom grössten Theile des Alkohols befreit. Ein anderer Theil des Auszuges dagegen wurde zuerst abdestillirt und dann der noch heisse Rückstand in die zehnfache Menge Wasser gegossen. In beiden Fällen schied sich unlösliches, dunkelbraunrothes schmieriges Harz ab, dessen Menge ungefähr 3,6 p. c. der Wurzel betrug. Die durch Filtration von den Harzen befreite wässerige Lösung wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt, worauf das Sanguinarin als schmutzig violetter bis fleischfarbener Niederschlag fiel. Dieser rohe Niederschlag betrug nach mehrmaligen Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure (zuletzt bei 100°) 2,0—2,46 p. c. der lufttrocknen Wurzel. Um ihn zu reinigen, erschöpfte man ihn durch Kochen mit Aether unter Anwendung eines aufrecht stehenden Kühlers, filtrirte die ätherische Lösung durch eine genügend lange Schicht frisch geglühter Knochenkohle und band durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas das Sanguinarin an Chlorwasserstoff. Diese Verbindung schied sich als zinnoberrother Niederschlag ab, welcher mit Aether gewaschen, getrocknet, in Wasser gelöst, durch Ammoniak gefällt, mit Aether extrahirt, durch Knochenkohle filtrirt, abermals mit Chlorwasserstoff ausgefällt wurde etc., bis das Präparat genügend rein erschien. (Zu einem Theile des ätherischen Auszugs des rohen Ammoniakniederschlags wurde, um Wayne's *Puccin* aufzusuchen, concentrirte Schwefelsäure in geringem Ueberschusse tropfenweise zugesetzt: in der ätherischen Lösung blieb aber nur eine sehr geringe Menge eines gelben indifferenten Harzes zurück. (Puccin war somit nicht vorhanden.)

Das aus der wässerigen Auflösung seiner Salze durch überschüssiges Ammoniak

abgeschiedene Sanguinarin erscheint rein weiss, flockig bis käsig und nach dem Trocknen im Vacuum oder bei 100° schwach graulich weiss, erdig; es ist sehr empfindlich gegen saure Dämpfe. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich weiss und krystallinisch ab, weniger leicht aus Aether. Beim Erhitzen von 100 auf 110° verliert es nicht an Gewicht, schmilzt bei 160 bis 165° (erweicht nicht, wie Einige angeben sei 60° harzartig; dies thut nur der unreine noch harzartige Körper enthaltende ammoniakalische Niederschlag). Wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, wird es bald braun, bläht sich auf, stösst alkalische, an Anilin erinnernde Dämpfe aus und hinterlässt blasige Kohle. Die Analyse führt zu der Formel $C_{17}H_{15}NO_4$ (gef. 68,81—68,97—68,80 C; 5,28 H; 4,78 N [als Gas bestimmt]; ber. 68,697 C; 5,051 H; 4,714 N).

Andere für diese Substanz aufgestellte Formeln verlangen:

		$C_{17}H_{13}NO_4$	$2(C_{16}H_{13}NO_3) + H_2O$	$C_{18}H_{17}NO_4$ Gerhardt u. s. w.	$C_{19}H_{15}NO_4$ Gorup-Besanez	$C_{19}H_{17}NO_4$ Limpricht
C	68,687	69,153	69,565	69,453	71,028	70,588
H	5,051	4,407	5,072	5,466	4,673	5,263
N	4,714	4,746	5,072	4,502	4,361	4,334

Chlorwasserstoff-Sanguinarin wurde dargestellt durch Sättigen der farblosen kalt gesättigten ätherischen Lösung der Base mit getrocknetem Salzsäuregase, Ueberleiten von Kohlensäure über den voluminösen rothen Niederschlag behufs Entfernung des überschüssigen Chlorwasserstoffs, Waschen mit Aether und Trocknen neben Natronkalk über Schwefelsäure im Vacuum bei Lichtabschluss. Es erscheint dicht, spröde, auch bei künstlichem Lichte tief zinnoberroth, ist vollständig löslich in Wasser und Alkohol und giebt mit Ammoniak rein weisse Fällungen. Die Analyse ergab $C_{17}H_{17}NO_5$, HCl oder $C_{17}H_{15}NO_4$, HCl + H_2O (gef. 58,19—58,22 C; 4,86—4,93 H; 4,64 N [als Gas bestimmt]; 10,87—10,59—10,34 Cl; ber. 58,044 C, 5,121 H; 3,983 N; 10,089 Cl). Wasser wurde bei 95—100° 5,30 p. c. abgegeben; obige Formel verlangt 5,121 p. c.

Das *Platinchloriddoppelsalz* scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der vorigen Verbindung auf Zusatz von Platinchlorid als ein flockiger, licht orangerother Niederschlag ab, der sich in kochendem Wasser merklich löst. Formel der im Vacuum getrockneten Verbindung: $2(C_{17}H_{15}NO_4$, $HClPtCl_2) + H_2O$; bei 110° getrocknet: $C_{17}H_{15}NO_4$, HCl, $PtCl_2$.

Das *Platincyanürdoppelsalz*, erhalten durch Versetzen der in 350 Th. Wasser gelösten Chlorwasserstoffverbindung mit einer concentrirten Auflösung verkäuflichen krystallisirten Kaliumplatincyanürs im Ueberschusse ist ein tief orangeroth gefärbter sehr schleimiger amorpher Niederschlag, der nach dem Trocknen im Vacuum der Formel 4 ($C_{17}H_{15}NO_4$, HCyPtCy) + $C_{17}H_{15}NO_4$, HCy entspricht und bei 113—120° getrocknet 2,06 p. c. an Gewicht verliert. Der Verf. hat zu untersuchen verabsäumt, ob dieser Gewichtsverlust blos durch das Entweichen von Wasser oder auch von Cyanwasserstoff herrührt. Im letzteren Falle würde eine Abgabe von H_2O + HCy 2,123 p. c. entsprechen.

Unter besonderen Umständen erscheint der Platincyanürniederschlag wesentlich anders. Versetzt man nämlich die Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger, verdünnter (1 : 10) Schwefelsäure noch heiss mit Kaliumplatincyanür, so fällt die erst klare Flüssigkeit beim Erkalten mit einem Haufwerke von mit dem blossen Auge wahrnehmbaren strohgelben Krystallen, welche unter dem Mikroskope als einfache dünne Nadeln erscheinen. Diesem Salze kommt wahrscheinlich die Formel $C_{17}H_{15}NO_4$, HCyPtCy zu.

Das *Goldchloriddoppelsalz* wurde auf verschiedene Art dargestellt: a. aus neutraler alkoholischer Lösung; b. aus neutraler wässeriger Lösung der Chlorwasserstoffbase; c. aus saurer Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure. Der nach a erhaltene Niederschlag löst sich im feuchten Zustande in heisser concentrirter Essigsäure, nach dem Trocknen im Vacuum aber nicht mehr vollständig. Er hat also jedenfalls eine Veränderung erlitten. Der Analogie mit dem Platincyanürdoppelsalze zufolge würde der Goldchloridniederschlag im feuchten, also unveränderten Zustande die Formel 4 ($C_{17}H_{15}NO_4$, HCl, $AuCl_3$) + $C_{17}H_{15}NO_4$HCl haben, welche auf 4 Atome Au 17 Atome Cl verlangt. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers ergab auf 4 At. Au 15 At. Cl und es ist daher Angesichts der Thatsache, dass die Verbindung durch Trocknen im Vacuum eine Veränderung erleidet, gerechtfertigt, anzunehmen: 1 Mol. Goldchlorid zerfalle in Goldchlorür und Chlor; letzteres indem es auf ein Molecul Chlorwasserstoff-Sanguinarin einwirke, veranlasse die Substitution von Wasserstoff und gleichzeitig den Austritt von Wasser und Salzsäure. Der Goldchloridniederschlag würde durch das Trocknen im Vacuum übergehen in ein Gemenge von Sanguinarin-Goldchlorid, Sanguinarin-Goldchlorür und einem Chlorwasserstoffsubstitutionsprodukte. — Nach c entstand ein lichtrother, flockiger Niederschlag, welcher selbst bei Zersetzung von Salzsäure und anhaltendem Kochen nicht verschwand. Unvollständig mit Wasser ausgewaschen

löst er sich schwer in kochendem absoluten Alkohol, sowie in heisser concentrirter Essigsäure mit gelber Farbe und scheidet sich daraus beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen ab.

Quecksilberjodiddoppelsalz, durch Vermischen der wässerigen Auflösung von neutralem Chlorwasserstoff-Sanguinarin mit Kaliumquecksilberjodid erhalten; lebhaft rother voluminöser Niederschlag, in Wasser unlöslich, vollständig amorph, in kalter Salzsäure nicht mehr merklich löslich; in heisser löslich, daraus durch Ammoniak abscheidbar. Kochen mit Ammoniak macht Sanguinarin frei. Formel: $4\,(\Theta_{17}H_{15}N\Theta_4, HJHgJ_2) + \Theta_{17}H_{15}N\Theta_4, HJ$ (gef. 26,60 Θ, 2,23 H und 42,41 J; ber. 25,882 Θ, 2,030 H, 41,893 J). — In überschüssiger Essigsäure gelöstes Sanguinarin wird heiss von dem Kaliumquecksilberjodid nicht gefällt; beim Erkalten scheiden sich unzählige orangegelbe Nadeln ab. Aus der sauren Schwefelsäurelösung fällt auf Zusatz des Reagens sofort ein aus ineinander verworrenen Prismen bestehender Niederschlag.

Schwefelsaures Sanguinarin. Rother Niederschlag, in kaltem Wasser nicht eben reichlich löslich, Lösung rubinroth, durch kalten Alkohol nicht fällbar, durch verdünnte (1 : 10) Schwefelsäure aber einen starken, voluminösen Niederschlag gebend. Freie Schwefelsäure vermindert also die Löslichkeit.

Reactionen des Sanguinarins und seiner Verbindungen: Frisch gefälltes Sanguinarin ist weiss, amorph, in Wasser nicht merklich löslich, etwas löslicher in heissem verdünntem Ammoniak. Aus heisser gesättigter alkoholischer Lösung krystallisirt es in weissen warzenförmigen Krystallaggregaten oder auch in durchsichtigen Nadeln. Seine Salzlösungen werden durch kohlensaure Alkalien schmutzig orangegelb, durch Schwefelammonium weiss gefällt. Kohlensaure Magnesia schlägt es aus Chlorwasserstoff-Sanguinarin in der Kälte langsam, bei langem Kochen aber vollständig nieder; frisch gefällte Thonerde nicht. Aetherische Lösungen von Sanguinarin, in Röhren eingeschmolzen, geben oft erst nach wochenlangem Liegen Krystalle. Sie hinterlassen bei raschem Verdunsten des Aethers die Base als terpentinartige, klebrige Masse, welche sich nach mehreren Tagen in warzenförmige Massen verwandelt. Die Basis ist auch in Amylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Petroleumäther löslich und fluorescirt darin mehr oder weniger violet. Von den Salzen fluorescirt nur die Chlorwasserstoffverbindung merklich. Die concentrirte alkoholische oder ätherische Lösung des Sanguinarins dreht die Polarisationsebene nicht; die wässrige Lösung der Chlorwasserstoffverbindung lässt rothe Strahlen bei jeder Concentration durch; bei dünner Schicht verschwindet Ultraviolet und Blau, bei dickerer Schicht noch Grün und Gelb; eigentliche Absorptionstreifen treten nicht auf.

Benzoësäure und Sanguinarin, beide in alkoholischer Lösung zusammengebracht, geben die allen Sanguinarinverbindungen charakteristische orangegelbe Färbung nur spärlich. Auf Zusatz von Aether schwindet dieselbe sogar völlig, tritt aber auf Wasserzusatz deutlich hervor. Darnach scheint es, dass die Benzoësäure das Sanguinarin zu sättigen vermag, dass aber die Verbindung beider durch Alkohol zum Theil, durch Aether vollständig aufgehoben wird.

Sanguinarin macht beim Kochen mit wässrigem Ammoniumchlorid oder -Nitrat Ammoniak frei; scheidet dagegen mit Chlorcalium, salpetersaurem Blei, schwefelsaurem Kupfer und Chlorkupfer das Metalloxyd nicht ab, sondern bildet wahrscheinlich basische Doppelsalze in Form gut krystallisirender gelber Verbindungen; ebenso erhält man Doppelsalze beim Vermischen der alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoff-Sanguinarin mit Quecksilberchlorür, Zinkchlorid, Zinnchlorid, Eisenchlorid, Antimonchlorid und Ferroryankalium. Die Verbindungen sind orangegelb bis orangeroth, z. Th. krystallinisch. Hieran schliessen sich im Original noch Mittheilungen über die Empfindlichkeit der verschiedenen Reactionen des Sanguinarins, auf welche wir verweisen.

Zersetzung des Sanguinarins. — Bei der trocknen Destillation entweichen alkalische Dämpfe; concentrirte Schwefelsäure bringt vollständige Zersetzung hervor; Salpetersäure schwieriger. Chlor erzeugt im wässerigen Schwefelsäure- oder Chlorwasserstoff-Sanguinarin ein Chlorderivat, welches, wie es scheint, den Charakter einer schwachen Säure besitzt. Kaliumdichromat bewirkt in essigsaurer Lösung rasch Oxydation, ebenso Kaliumpermanganat; Bleisuperoxyd und Natronlauge bewirken Zersetzung. (Kein Ammoniak tritt auf). Das aus ätherischer Lösung gefällte Chlor-

wasserstoff-Sanguinarin, längere Zeit wenig über 100° erhitzt, zersetzt sich, Salzsäure entweicht, der Rückstand löst sich nicht mehr in Wasser etc. Eine ähnliche Zersetzung tritt ein, wenn man die Chlorwasserstoffverbindung in wässeriger Lösung mit überschüssiger Salzsäure einige Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzt. Durch Barytwasser konnte aus schwefelsaurem Sanguinarin kein neuer Körper abgespalten werden; beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 100° trat eine tiefer gehende Wirkung ein. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung und Zink treten ammoniakalische Dämpfe auf und das Sanguinarin verschwindet. Der neu entstandene Körper giebt in Alkohol eine farblose Lösung, welche rein blau fluorescirt. Beim Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure entsteht eine farblose, herrlich violet fluorescirende Flüssigkeit. (*Journ. f. pr. Ch.*, *CVI. 385.*)

Ueber die Zusammensetzung der Haut und die Veränderung derselben beim Gerben,

von

A. Müntz.

Verf. hat die Haut in den drei wesentlichen Phasen der Lederbereitung untersucht: nach dem Reinigen und Enthaaren, nach dem Schwellen und nach dem vollendeten Gerben. In frischem Zustande enthielt sie $^2/_3$—$^3/_4$ ihres Gewichtes Wasser; nach dem Trocknen bei 110° ist sie eine der hygroskopischsten Substanzen; lufttrocken hält sie eine verschiedene Menge Feuchtigkeit zurück, die mit dem Feuchtigkeitszustande der Luft wechselt. Völlig trockene Haut bestand aus 3,080 p. c. durch siedendes Wasser nicht angreifbarem Zellgewebe, 1,058 Fett, 0,467 Mineralsubstanz und 95,395 leimgebender Substanz. Das in Wasser unlösliche Zellgewebe löst sich in Schweitzer'schem Reagens und wird aus der Lösung durch Essigsäure gefällt; es enthält über 10 p. c. Stickstoff und lieferte beim Behandeln mit sehr verdünnter Schwefelsäure Zucker. Während des *Schwellens* wird die Haut theilweise gegerbt. Sie nimmt eine wasserstoffreichere und sauerstoffärmere Substanz als das Tannin auf und verliert eine beträchtliche Menge Fett. Während des *Gerbens* wird eine gewisse Menge Haut zersetzt, deren Stickstoff man als Ammoniaksalz wieder findet; die Haut nimmt Mineralsubstanzen auf und eine ihrem Gewichte fast gleiche Menge Substanz, welche dieselbe Zusammensetzung hat, wie die beim Schwellen absorbirte Substanz; sie besteht aus 54,56 p. c. C, 4,71 H und 40,73 O, während das Tannin 52,42 p. c. C, 3,56 H und 44,02 O enthält. Die Substanz, welche beim Gerben von der Haut aufgenommen wird, ist also verschieden vom Tannin; Verf. nennt sie Gerbsubstanz (matière tannante). Der Niederschlag, welchen der Gerbstoff mit Leim giebt, ist von dem Leder in der Zusammensetzung völlig verschieden.

In der (sauren) Schwellbeize verliert die Haut fast alle Kieselsäure und allen Kalk und einen Theil ihrer Phosphorsäure und der Alkalien; in der Lohe nimmt sie in Säuren lösliche Kieselsäure, und viel mehr Phosphorsäure und Kalk auf, als sie vorher verloren hatte. Die Zunahme der Haut an Mineralsubstanzen in der Lohgrube entspricht dem Verluste der Lohe an solchen.

In den Lohgruben wird das Tannin einer theilweisen Zersetzung unterworfen, ehe es absorbirt wird, es erleidet eine saure Gährung unter Abschluss der Luft, und giebt dabei Milchsäure, Essigsäure, Gallussäure, Ameisensäure und Kohlensäure, die alle in der Lohbrühe aus den Gruben nachgewiesen wurde. Die Zersetzung könnte nach folgenden Gleichungen geschehen:

$$\underset{\text{Tannin}}{C_{27}H_{22}O_{17}} + 14\,H_2O = \underset{\text{Milchsäure}}{5\,C_3H_6O_3} + \underset{\text{Essigsäure}}{4\,C_2H_4O_2} + \underset{\text{Ameisensäure}}{2\,CH_2O_2} + 2\,CO_2$$

$$C_{27}H_{22}O_{17} + 5\,H_2O = 3\,C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6 + H_2O$$

Tannin Gallussäure Zucker.

Die unter Luftabschluss und mit Zuckerbildung ablaufende Gallussäuregährung scheint zu beweisen, dass das Tannin wirklich ein Glykosid ist. — Auch scheint sich bei dieser Gährung eine kleine Menge Propionsäure zu bilden, der man den eigenthümlichen Geruch der Gerbereien zuschreiben könnte. *(C. r. LXIX. 1309.)*

Kleine Mittheilungen.

Ueber ein Manganfluorid; von J. Nicklès. Wenn man, um fluormanganige Säure *(Comptes rendus t. 65. S. 107.)* darzustellen, reines Manganhyperoxyd mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, so kleidet sich die Lösung manchmal mit reichlichen braunen Krystallen aus, besonders dann, wenn man die Flüssigkeit in der Wärme digerirt hat. Die Krystalle haben die Zusammensetzung $MnFl + Mn_2Fl_3 + 10HO$. Wahrscheinlich hängt ihre Bildung von einem Gehalte des Manganhyperoxyds an Mn_3O_4 ab. Dieses Fluorid löst sich mit brauner Farbe im Wasser, durch viel Wasser wird es wie die Fluormanganite unter Bildung eines braunen Oxydniederschlages zersetzt. Kohlensaure Alkalien schlagen unter Kohlensäureentwickelung Manganoxyd nieder. Mit Fluorkalium giebt es einen rosenrothen Niederschlag von der Art der Sesquifluormanganate. Es löst metallisches Silber auf, wie die fluormanganige Säure, und geht dabei unter Entfärbung seiner Lösung in Fluorür über. Gleichwohl enthält die Lösung immer noch etwas Mangan, und Fluorkalium giebt mit ihr einen Niederschlag, welcher Fluor, Mangan, Silber und Kalium in sehr wechselnden Verhältnissen enthält; der Gehalt des Niederschlages an Mangan überschreitet selten 1 p. c., der an Silber kann 50 p. c. erreichen. Blei scheidet aus der Lösung alles Silber aus, ohne selbst in Lösung zu gehen, offenbar weil das Bleifluorür unlöslich ist. — Ueberhaupt giebt das neue Fluorid die Reaction des Mangansesquifluorids und -Perfluorids. *(C. r. LXVII. 448.)*

Ueber den Hartit von Oberdorf, von Johann Rump und Franz Ullik. Rump hat an mehr oder weniger gut ausgebildeten Krystallen dieses Minerals die Krystallformen bestimmt. Der Grösse nach sowie in der Vollkommenheit ihrer Ausbildung variiren die Krystalle sehr bedeutend. Ihrem Charakter nach giebt es dünnnadel- und tafelförmige, sowie auch häufig solche von dickstänglichem Habitus. Die kleinsten haben bei einer Länge von mehreren Mm. oft kaum eine Dicke von $^1/_4$ Mm.; die grössten, und dann meist kurz und dickstänglich, erreichen mitunter eine Länge und Breite von 6—8 Mm. und eine Dicke von 4—6 Mm Die grosse Mehrzahl der Krystalle ist in Folge ihrer Verwachsung untereinander und mit der Unterlage nur an einem Ende ausgebildet. Die Flächen, wenn auch eben, sind meist matt aber doch glänzend. Die reinen Krystalle sind farblos und durchsichtig, oder milchweiss und durchscheinend. Verunreinigungen durch bituminöse oder kohlige Bestandtheile geben Missfärbungen in Graugelb bis Braun, wodurch auch die Durchsichtigkeit bedeutend abnimmt. Härte etwas höher als die des Talkes. Das Mineral zerbröckelt leicht, ist mild, aber nicht biegsam, sieht im derben Zustande dem Paraffin sehr ähnlich, fühlt sich fettig an, wird, mit den Fingern gehalten, bald schlüpfrig und hat weder Geruch noch Geschmack. Spec. Gew. 1,051. Nach Ullik zeigt der Hartit von Oberdorf dasselbe Verhalten, welches schon Schrötter und Baumert von den Hartiten von Oberhart und Rosenthal gegeben haben. Er wird weder von Salpetersäure, noch von concentrirter Schwefelsäure angegriffen. Mit Bleisuperoxyd über seinen Schmelzpunkt erwärmt, tritt lebhafte Reaction unter Entwickelung flüchtiger Producte ein, wobei sich das Bleisuperoxyd unter Verglimmen gelb färbt. In kaltem Alkohol ist er fast gar nicht, in heissem in ziemlicher Menge löslich. Beim Erkalten krystallisirt fast die ganze gelöste Quantität wieder. In Aether ist er sehr leicht löslich, am leichtesten scheint er sich in Schwefelkohlenstoff zu lösen. Schmelzpunkt 74°; Erstarrungspunkt 65°. Dehnt sich beim Uebergange aus dem starren in den flüssigen Zustand bedeutend aus; schmilzt beim Erwärmen unter Wasser und wird leichter als dieses. Die Analyse ergab im Mittel: 87,38 p. c. Kohlenstoff und 12,54 p. c. Wasserstoff, für welche Zusammensetzung C_8H_8 der einfachste Ausdruck ist, wobei unentschieden bleiben muss, ob das Molekül ein Polymeres davon ist oder nicht. Verf. erwähnt, dass beim partiellen Lösen in siedendem Alkohol die gelösten und ungelösten Partien denselben Schmelzpunkt (74°) zeigen, wonach es den Anschein hat, als ob der Hartit nicht ein Gemenge mehrerer polymerer Kohlenwasserstoffe wäre. *(Wiener Sitzungsber. LX. 91).*

Fabrication des Stahls zu Feuerwaffen in den John Cockerill'schen Werken zu Seraing; von Ad. Grainer. Um einen für Feuerwaffen brauchbaren Stahl nach dem Bessemer'schen Verfahren zu erzeugen, sieht man in Seraing gewissenhaft 1 auf Reinheit des Productes; 2. auf Homogenität desselben; und 3. auf Gewissheit der erhaltenen Qualität. — Die *Reinheit* erzielt man durch ausgewähltes, bestes Material: Roheisen aus Cumberlander Erzen (beste Sorten Hämatiteisen), und als Zusatz Müsener Spiegeleisen. Beim Guss beobachtet man die Vorsicht, von unten auf zu giessen, d. h. mit unten angesetztem Einguss. Dadurch soll jede Mischung von Stahl und Schlacken vermieden werden und etwaige Unreinigkeiten bleiben in der Oberfläche des Einguss-

trichters stehen. Auch wird hierdurch das Vorherrschen der kleinen Blasen und Löcher im Stahl verhindert und die Dichtigkeit desselben nimmt zu. Die *Homogenität*, welche für den erwähnten Zweck unumgänglich nöthig ist, erreicht man durch innigste Mischung des bereits durchblasenen Roheisens mit dem Spiegeleisenzusatz. Dadurch wird ein so homogenes Material erzielt, dass verschiedene Versuchsproben desselben Gussblockes nie mehr als um 0.02 p. c. Kohlenstoffgehalt differiren. Die *Gewissheit* endlich eines bestimmten Kohlenstoffgehaltes erlangt man durch sorgfältige Anwendung des Spectroskops. Man bläst bis zum völligen Verschwinden der Linien und setzt dann das Spiegeleisen zu. Verschiedene Proben des so erhaltenen Stahles differiren im Kohlenstoffgehalt nur zwischen 0,25 und 0,33 p. c. Auch hier wird die in Schweden gebräuchliche EGGERTZ'sche colorimetrische Kohlenstoffprobe angewendet (vergl. *C.-Bl. 1870. 111.)*

Zur Vergleichung des Bessemer- mit dem Tiegelstahlguss bemerkt Verf.: Zu einer Lieferung von 100,000 Gewehrläufen sind 400,000 Kgr. Stahl erforderlich, wozu 70 Chargen ausreichen; dagegen wären wenigstens 13,000 Güsse in Tiegeln à 30 Kgr. Einsatz nöthig. Dagegen hat man beim Bessemerverfahren nur 70 Analysen auszuführen, während man beim Tiegelguss, selbst wenn man annimmt, dass die vier Gefässe eines Ofens genau gleich beschickt worden wären, immer noch 3260 zu probiren hätte, *(Berg- und hüttenmänn. Zeit. 1869. No. 39.)*

Darstellung reinen Eisens, von A. MATTHIESSEN und S. PRUS-SZCZEPAMNOVSKI. In einen rothglühenden Platintiegel trägt man nach und nach ein Gemenge aus gleichen Theilen entwässerten chemisch reinen Eisenvitriols und entwässerten chemisch reinen schwefelsauren Natrons ein und erhält die Masse solange im Fluss als noch schweflige Säure entweicht. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser ausgezogen. Das Eisen bleibt als höchst fein vertheiltes krystallinisches Oxyd zurück. Man wäscht es sorgfältig aus, reducirt mittels Wasserstoff im Platintiegel, presst den Eisenschwamm zu einem Regulus zusammen und schmilzt im Kalktiegel mittels eines Knallgasgebläses.

Um die hierzu nöthigen Materialien gehörig zu reinigen, geben die Verf. folgende Anhaltspunkte. Der Eisenvitriol wird gelöst, die warme Lösung mit Essigsäure versetzt und dann durch Schwefelwasserstoff jede Spur Kupfer daraus entfernt. Aus dem Filtrat krystallisirt man zweimal um, trocknet dann zunächst im Wasserbade, zuletzt im Luftbad. Das schwefelsaure Natron wird zunächst, um alles Chlornatrium zu entfernen, mehrmals umkrystallisirt und dann im Wasserbad bis zum Schmelzen der Krystalle erhitzt. Das hierbei sich abscheidende, wasserfreie schwefelsaure Natron wird von Zeit zu Zeit ausgeschöpft, im Luftbad getrocknet und gepulvert. Der zur Speisung des Knallgasgebläses nöthige Wasserstoff wird aus Schwefelsäure und Zink entwickelt und dann durch zwei zur Hälfte mit Bimssteinstücken gefüllte Flaschen gereinigt, von denen die erste ein Gemisch von salpetersaurem Silberoxyd und concentrirter Schwefelsäure, die zweite ein Gemisch von Aetznatronlauge und essigsaurem Bleioxyd enthält. Den Sauerstoff bereitet man aus chlorsaurem Kali mit 15—20 p. c. Braunstein und wäscht ihn mit Aetznatronlauge. *(Chem. News XX, 501.)*

Eine Verbindung von Phenol mit Kohlensäure, von L. BARTH. Bringt man auf poröse Körper getropftes Phenol in eine NATTERER'sche Flasche, füllt sie etwas über die Hälfte mit flüssiger Kohlensäure und lässt sie dann mehrere Tage stehen, so findet man nach dem Oeffnen der Flasche den Phenylalkohol in eine krystallisirte Substanz verwandelt, welche in der äusseren Gestalt die grösste Aehnlichkeit mit dem würfelförmigen Aggregaten von Steinsalz hat. Die Krystalle sind nicht reiner Phenylalkohol, sondern enthalten Kohlensäure. Sie sind nur in der Kälte haltbar, zersetzen sich bei Stehen an der Luft langsam, und schmelzen unter Zersetzung bei 27°. Durch die entweichende Kohlensäure werden sie manchmal zersprengt; haucht man sie an, so bedecken sie sich mit einem feinen Schaum. Verschiedene Kohlensäurebestimmungen ergeben, wie leicht begreiflich, nicht genau übereinstimmende Zahlen, am häufigsten 5,0—5,5% Die Formel $8(C_6H_6O) + CO_2$ verlangt 5,4%. *(Wiener Sitzungsber. LVIII. 306.)*

Zur Branntweingewinnung schlägt ALEXANDER MÜLLER wie auch STENBERG *(C.-Bl. 1869. 912)* vor, das *Rennthiermoos* zu benutzen und theilt gleichzeitig eine Analyse desselben mit, welche C. G. ZETTERLUND ausführte. Dieselbe ergiebt die folgende Zusammensetzung:

Wasser	9,5 p. c.
Protein	2,6 -
Fett	1,4 -
Rohfaser-Cellulose	13,4 -
Sogen. Kohlehydrate (Stärke und Amylocellulose)	72,1 -
Mineralbestandtheile	1,0 -
	100,0 p. c.

(Landwirthsch. Versuchsstationen 1869.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 9. **Chemisches Central-Blatt.** 2. März 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

* L. Troost und P. Hautefeuille haben gefunden, dass bei der Einwirkung von 1 Aeq. *Borchlorid* auf sein 140faches Gewicht *Wasser* 79200 *Wärmeeinheiten*, und bei der *Verbindung* von 1 Aeq. *Bor mit* 3 Aeq. *Chlor* 104000 Wärmeeinheiten frei werden. Hieraus berechnen Verff. die Wärme, welche bei der Verbrennung von 1 Aeq. *Bor* zu wasserfreier *Borsäure* frei wird, auf 158600 Einheiten. *(C. r. LXX. 185.)*

Um den *Effect* zu zeigen, welcher *durch Ausdehnung des gefrierenden Wassers* herbeigeführt wird, füllt Fr. Rüdorff einen gusseisernen Hohlcylinder von 160 Mm. Länge und 50 Mm. äusserem Durchmesser bei 15 Mm. Wandstärke mit ausgekochtem Wasser, schliesst ihn mit einer Schraube und legt ihn in eine Kältemischung von 3 Th. Schnee und 1 Th. Kochsalz. Nach etwa 40 Min. zerspringt der Cylinder unter lebhaftem Knalle in mehrere Stücke. Die Schraube muss sehr gut eingeschnitten und der gefüllte Cylinder vor dem Zuschrauben durch Eis auf etwa 0° abgekühlt sein. Das die Kältemischung enthaltende Gefäss wird mit einem Tuche bedeckt, um das Umherspritzen der Flüssigkeit zu verhindern. *(Ber. ch. Ges. III. 60.)* — A. Barthelemy füllte eine Flasche zu $^2/_3$ mit Wasser an, das mit Kohlensäure unter gewöhnlichem Drucke gesättigt war, eine zweite Flasche ganz mit gewöhnlichem Wasser, eine dritte mit destillirtem frisch ausgekochten. Beim *Gefrieren* sprang das erste Glas, wenn sich der Hals mit Eis füllte; die zweite Flasche sprang an einer Stelle, wo das Eis voll Luftblasen war, die dritte blieb ganz. Mit destillirtem Wasser gefüllte Flaschen springen nur, wenn sie ganz voll sind oder wenn der Hals zu eng ist, um von dem Eise ausgefüllt werden zu können. Auch scheint vor dem Entweichen des Gases Uebersättigung einzutreten. Aus diesen Beobachtungen leitet Verf. den Schluss ab, dass die sprengende Wirkung des Eises, die nicht mit seiner Plasticität übereinstimmt, sich hauptsächlich aus der Spannung des flüssigen und comprimirten Kerns erklärt, welche noch erhöht wird durch die Elasticität der Gase, mit denen sich dieser Kern immer mehr sättigt. *(C. r. LXX. 146.)*

* *Kohlensulphid*, das selbst bei — 90° nicht fest wird, hat V. Wartha durch Aufblasen eines kräftigen Luftstromes zum *Erstarren* gebracht Das Erstarren beginnt schon einige Grade über 0°, dann sinkt die Temperatur im noch theilweise flüssigen Schwefelkohlenstoffe auf — 17 bis — 18°; das völlig feste Kohlensulphid hat — 12°. In der Caraffe der Carré'schen Luftpumpe erstarrt der Schwefelkohlenstoff vorzüglich dann gut, wenn ihm Aether zugesetzt ist. Die Erscheinung, dass das Kohlensulphid und die Kohlensäure durch Verdunsten fest werden, während sie durch Abkühlen nicht zum Erstarren gebracht werden konnten, erklärt Verf. durch einen der Dissociation entgegengesetzten Vorgang, die *Association*. Wenn in dem durch Erhitzen gebildeten Dampfe eines Körpers die Temperatur einzelner Moleküle oder Molekülgruppen so hoch über derjenigen liegt, welche das Thermometer zeigt, dass einzelne Moleküle zerfallen, so kann die Temperatur

einzelner Moleküle oder Molekülgruppen des Dampfes von Flüssigkeiten, die auf mechanische Weise möglichst rasch zum Verdampfen gebracht werden, so weit unter der beobachteten Temperatur liegen, dass einige solche Gruppen erstarren. *(Ber. ch. Ges. III. 80.)*

* Maumené, E. J., Allgemeine Theorie der chemischen Wirkung. Darstellung des Oxyammoniaks. *(C. r. LXX. 147.)*

E Royer beobachtete, dass sich aus der *Thonzelle eines Grove'schen Elements* (mit amalgamirtem Zink) in den ersten 3 St. Untersalpetersäure entwickelte (die in Kalilauge aufgefangen und von dieser in salpetersaures und salpetrigsaures Salz zerlegt wurde); darauf entwickelte sich, und zwar vier Tage lang, in regelmässiger Weise viel Stickoxyd, dem etwas Stickstoff beigemengt war; Stickoxydul konnte nicht aufgefunden werden. Die Thonzelle und die äussere Zelle, in welcher das Zink stand, enthielten Ammoniak, der äussere Raum indess mehr als die Thonzelle. *(C. r. LXX 158.)* — * Bei der *Elektrolyse* verschiedener *Säuren* findet man nach E. Bourgoin in den Zellen beider Pole verschiedene Mengen Säuren. Sie wird entweder 1) am positiven Pole concentrirt (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure, Kamphersäure) und dabei ist die ganze Menge der Säure nach dem Versuche noch vorhanden (Schwefelsäure), oder ein Theil wird zerstört entweder durch Reduction (Salpetersäure) oder durch Oxydation (die meisten organischen Säuren); oder 2) findet am positiven Pole kein Verlust statt (wie bei der Ameisensäure, von der sich die Hälfte der elektrolysirten Säure in der positiven Zelle wieder erzeugt); oder 3) nimmt ihre Menge in beiden Zellen ab (Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure und alle leicht oxydirbaren). Bei Anwendung einer der letztgenannten Säuren erleidet meist die negative Zelle den grössten Verlust, ohne Zweifel weil sich ein Theil am positiven Pole wieder erzeugt. Nur die Oxalsäure macht hiervon eine Ausnahme: es treten in beiden Zellen Verluste ein, der grösste aber in der positiven, weil hier ein Theil der Säure verbrennt. *(C. r. LXX. 191.)*

* Aus Versuchen über die *Dampfdichte der Essigsäure* folgert A. Horstmann, dass die abnorme Dampfdichte der Essigsäure nicht durch die Bildung von Molekülgruppen bedingt ist. Der Dampf gehorcht nicht dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze, weil die Anziehungen zwischen den einzelnen Gasmolekülen nicht klein genug sind *(Ber. ch. Ges. III. 78.)*

Quincke, G., Capillaritätserscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche von Flüssigkeiten. *(Pogg. Ann. CXXXIX. 1.)*

Daniel, L., Wirkung des Magnetismus auf verdünnte Gase. *(C. r. CXX. 183.)*

* Boisbaudran, Lecoq de, Constitution der leuchtenden Spectren. *(C. r. LXX. 144.)*

Gerlach, G. Th., Sammlung der spec Gewichte von wässrigen Lösungen. *(Ztschr. anal. Ch., VIII. 245.)*

Ed. Landrin liess auf ein inniges Gemenge gleicher Theile Bleiglätte und Zinkoxyd in Wasser verdünnte Salpetersäure in einer zur völligen Lösung der Oxyde ungenügenden Menge einwirken und fand, dass die Summe der in *Lösung gegangenen Oxyde* nahezu gleich war der Menge der verbrauchten Salpetersäure (NO_5), dass sich auf 2 Gewichtstheile PbO 3 Th. ZnO gelöst hatten, oder auf 1 Aeq. PbO 4 Aeq. ZnO. Bei Anwendung anderer Oxyde wurde oft blos ein einziges Oxyd gelöst; auch ergab sich, dass die Art der Darstellung des Oxyds von Einfluss auf seine Löslichkeit war. Bei Anwendung von kohlensaurem Zink und kohlensaurem Blei war das Lösungsverhältniss ungefähr dasselbe, wie bei Anwendung der freien Basen. Ferner ergaben sich folgende Lösungsverhältnisse in Aequivalenten: 1 kohlensaures Zink und 2 kohlens. Baryt, 1 kohlens. Kupfer und 3 kohlens. Zink, 1 kohlens Kalk und 1 kohlens. Zink, 3 kohlens. Blei und 4 kohlens. Kupfer. Die Lösungsverhältnisse scheinen also zu einander in sehr einfachen Verhältnissen zu stehen und die Löslichkeit des Salzes scheint von Einfluss auf die Menge, in welcher sich ein Salz bildet. *(C. r. CXX. 188.)*

* W. Müller zeigt durch neue Versuche, dass das *Leuchten des Phosphors* nur durch Oxydation, nicht durch blosses Verdunsten des Phosphors bedingt ist. In reinem Sauerstoffe unter gewöhnlichen (Druck-) Verhältnissen wird der Phosphor nicht oxydirt, die Oxydation beginnt erst, wenn der Sauerstoff um etwa $^4/_5$ des ursprünglichen Volums ausgedehnt ist (bei 10—11°), oder ihm (bei 17,5°) auf 1,5 Vol. 1 Vol. Stickstoff, oder (bei 16°) das gleiche Vol. Wasserstoff zugesetzt wird. Auch bei anderen Körpern als Phosphor (Kupfer, Eisen, Arsen) scheint die Oxydation in verdünntem Sauerstoffe schneller zu beginnen, als in unverdünntem. Die das Leuchten des Phosphors verhindernden Gase wirken nach Verf.'s Ansicht dadurch, dass sie den Phosphordampf anziehen und die Oxydation desselben so unmöglich machen. *(Ber. ch. Ges. III. 84.)*

A. Lallemand hat Beobachtungen über die *Umwandlung des oktaëdrischen Schwefels in unlöslichen durch das Sonnenlicht* gemacht. Lässt man auf eine eingeschmolzene concentrirte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff durch eine Linse Sonnenlicht fallen, so entsteht da, wo das Strahlenbündel in die Lösung dringt, in einigen Secunden *ein gelb-*

licher Fleck, der schnell an Dichtigkeit zunimmt. Auf dem Wege des Strahls, und besonders in der Nachbarschaft des Brennpunktes, trübt sich die Lösung durch Ausscheidung äusserst feiner Theilchen von unlöslichem Schwefel. Im austretenden Lichte fehlen alle Strahlen zwischen G und H und das ultraviolette Spectrum völlig; zwischen A und G ist das Spectrum unverändert und enthält keine anderen Strahlen, als die des Sonnenspectrums. Es sind also die *chemischen* Strahlen absorbirt und zur molecularen Arbeit verwendet worden. — Eine *Phosphor*lösung bietet dieselben Erscheinungen dar; das Licht scheidet amorphen braunrothen Phosphor aus, aber langsamer als den Schwefel. Das austretende Licht enthält noch alle leuchtenden Strahlen, nur in der Nähe von H ist das Licht schwächer, die am wenigsten brechbaren chemischen Strahlen sind noch vorhanden, aber jenseits N sind alle (chemischen) Strahlen verschwunden. *(C. r. LXX. 182.)*

* B. Franz hat metallisches *Zirkonium* dargestellt. 5 Kgrm. amerikanische Zirkone wurden mit doppeltschwefelsaurem Kali aufgeschlossen; beim Auslaugen der Schmelze mit kochendem schwefelsäurehaltigen Wasser blieb $3\,ZrO_2SO_3$ sehr rein zurück, das durch schmelzendes Natronhydrat zerlegt wurde; durch Lösen in heisser Schwefelsäure und Fällen durch Ammoniak wurde die Zirkonerde rein erhalten. Löst man Zirkonhydrat in wenig wässriger Flusssäure und tröpfelt die Flüssigkeit in eine überschüssige concentrirte Lösung von neutralem Fluorkalium, so fällt alles Zirkon als $3KFl + ZrFl_4$; giesst man umgekehrt Fluorkalium in eine Fluorzirkonlösung, so fällt $2\,KFl + ZrFl_4$. Das erstere Salz lässt sich am leichtesten reduciren. Erhitzt man es mit dem doppelten Gewichte Aluminium bis mindestens zur Schmelztemperatur des Kupfers, so krystallisirt das Zirkon in grossen, ungemein dünnen, stark glänzenden und ausserordentlich spröden Blättern aus, die sich durch mässig verdünnte Salzsäure vom Aluminium trennen lassen. Ist die Hitze nicht hoch genug, so bleibt das Zirkon mit viel Aluminium verunreinigt. *(Ber. ch. Ges. III. 58.)*

Dubrunfaut, Reflexionen über die Natur des Ozons. *(C. r. LXX. 159.)*

* R. Lenz hat gefunden, dass auf *galvanischem Wege niedergeschlagenes Eisen Gas eingeschlossen* enthält (bis 185 Vol.), das beim Evacuiren erst entweicht, wenn das Eisen erhitzt wird. Das Gas bestand hauptsächlich aus Wasserstoff (bis gegen 70 p. c.), Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdampf. Die Absorption der Gase findet vorzüglich in den ersten sich bildenden Schichten des Eisens statt. Solches Eisen oxydirt sich nach dem Ausglühen in Wasser unter Zerlegung des Wassers, wobei es den frei werdenden Wasserstoff ganz oder theilweise absorbirt. *(Bull. Pétersb. XIV. 337.)* — Nach Versuchen von Crace Calvert *rostet Eisen* am Leichtesten in einem Gemische von feuchter Kohlensäure und Sauerstoff, nicht wenn das Gemisch der Gase trocken ist oder sie einzeln feucht angewendet werden. Ein feuchtes oder trockenes Gemisch von Sauerstoff und Ammoniak bewirkt keine Rostbildung. *(D. Ind-Ztg. 1870. 66.)* — Blankes *Eisen schützt man* nach Thoma am Besten *vor Rost* durch Einreiben mit Speck, der nicht mit Salz oder Salpeter gebeizt war. *(Würtemb. Gewerbebl.; Fortschritt XXI. 64.)*

* G. Krämer und A. Pinner haben *im Rohspiritus Krotonaldehyd* nachgewiesen, von dem sie zeigen, dass er durch Condensation von Acetaldehyd (unter Wasserabgabe) oder durch Zersetzen von Aldehydammoniak durch Säuren entsteht; die früher *(C.-Bl. 1869. 910)* von ihnen erwähnte Basis erwies sich als ein Gemenge von *Basen der Picolinreihe*, unter denen *Collidin* erkannt wurde. Sie bestätigen ferner, dass ein anderer Theil des Vorlaufs viel (30 p. c.) *Isobutylalkohol* enthält; auch *Isopropylalkohol* ist in demselben, aber nur in geringer Menge, vorhanden. Den *normalen Propylalkohol* haben sie in grösseren Mengen erhalten. *(Ber. ch. Ges. III. 75.)*

* Das citronensaure Salz $Ba_6(C_6H_5O_7)_4 + 7\,H_2O$, das durch seine Krystallform und seine Unlöslichkeit zum *Nachweise der Citronensäure* geeignet ist, entsteht nach H. Kämmerer, wenn man ein lösliches citronensaures Salz, nach Entfernung von Kalk, Eisen etc. und dem Neutralisiren, mit überschüssigem Bariumacetat einige Stunden im Wasserbade bedeckt wärmt. Andere Fruchtsäuren sind ohne Einfluss; die Fällung ist vollständig. Es bildet kurze klinorrhombische Prismen. Sehr verdünnte Lösungen müssen mit dem essigsauren Barium concentrirt werden, sonst entsteht das nadelförmige Salz $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 5H_2O$. Mittelst Eisenchlorid lässt sich die Citronensäure von der Aconitsäure, und die Weinsäure von der Bernsteinsäure nicht unterscheiden. Auch die Bleiniederschläge von Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure und Aepfelsäure können nicht zur Unterscheidung dieser Säuren verwandt werden. Ebenso sind das citronensaure Silber, Kupfer und Mangan für diese Säure nicht charakteristisch. *(Ztschr. anal. Ch. VIII. 298.)*

* Bei der Destillation von *pyroschleimsaurem* Barium mit Natronkalk erhielten H. Limpricht und Rode *Tetraphenol*, C_4H_4O, eine farblose, in Wasser unlösliche, eigenthümlich riechende, bei 32° siedende und schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell verdunstende Flüssigkeit, die sich gegen Säuren wie Pyrrol, Furfuralkohol etc. verhält, in weingeistiger Lösung mit Bleizucker oder Silberlösung auch auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag und mit Eisenchlorid keine Fällung giebt. *(Ber. ch. Ges. III. 90.)*

* Beilstein, F. und A. Kuhlberg, Die gechlorten Derivate des Toluols (isomere Tetra-, Penta-, Hexa- und Heptachlortoluole). *(Bull. Pétersb., XIV. 269.)*

* Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird nach A. Bayer die *Hydromellithsäure* unter gewissen Bedingungen in die isomere *Mesohydromellithsäure* verwandelt, die, wie die Hydromellithsäure und Isohydromellithsäure sechsbasisch ist, aber bei 130° in das Anhydrid $C_{12}H_8O_{12}$ übergeht und bei 210° unter Wasserverlust und Gasentwickelung das Anhydrid einer flüchtigen Hydrosäure liefert. Die *Hydropyromellithsäure* giebt beim Erhitzen Kohlensäure ab und es destillirt ein in Blättern krystallisirendes Oel $C_8H_8O_3$, das beim Erhitzen mit Wasser in die Säure $C_8H_{10}O_4$, *Tetrahydrophtalsäure*, übergeht; diese schmilzt bei 95° und verwandelt sich dabei in das bei 60° schmelzende und in stärkerer Hitze unverändert destillirende Anhydrid. *(Ber. ch. Ges. III. 61.)*

W. Knop verwendet zu seinen Stickstoffbestimmungen im *Azotometer* statt unterchlorigsauren Natrons jetzt unterbromigsauren Baryt [oder, nach Mittheilung des Verf.'s, noch besser unterbromigsaures Natron (50 C.-C. Brom in Natronlauge, welche in 500 C.-C. 200 Grm. Aetznatron gelöst enthält)]; auch ertheilt er dem Apparate eine bequemere Form. *(Ber. ch. Ges. III. 91.)*

C. Rammelsberg hat den *Feldspath von Näröedal* in Norwegen analysirt, und in demselben, übereinstimmend mit E. Ludwig, gef. 3,29 Na_2O, 14,67 CaO, 32,27 AlO_3 (49,77 SiO_2), während vom Rath nur 1,86 p. c. Natron fand. Dieser Feldspath ist also, dem von Tschermak aufgestellten Gesetze gemäss, als eine Mischung von Kalkfeldspath (Anorthit) und Natronfeldspath (Albit) zu betrachten. *(Pogg. Ann. CXXXIX. 178.)*

* Schafarik, A., Ueber den Diamantfund in Dlaschkowitz (zwischen Bilin und Lobositz in Böhmen). *(C. r. LXX. 140; Pogg. Ann. CXXXIX. 188.)* — Ueber denselben Gegenstand berichten G. Rose *(Ber. ch. Ges. III. 83)* und K. O. Čech *(das. 145.)*

Mohr, Die Reciprokenmethode bei Berechnung der Atomformeln, insbesondere von Silicaten. *(Ztschr. anal. Ch. VIII. 303.)*

Nach S. Kónya enthält das Bitterwasser von Weilutza bei Jassy in 10000 Th.:

Schwefels. Kali	0,235	Kohlens. Eisenoxyd	0,011
„ Natron	57,457	„ Manganoxydul	0,0017
„ Lithion	0,029	Thonerde	0,008
„ Ammoniak	0,0023	Kieselsäure	0,082
„ Kalk	5,307	Organ. Substanz	0,868
„ Magnesia	17,900	Halbgebundene Kohlensäure	2,465
Phosphors. Kalk	0,009	Freie Kohlensäure	0,919
Chlormagnesium	1,541	Summe der fixen Bestandth.,	
Kohlens. Kalk	4,430	gef.	90,145
„ Magnesia	0,976	Summe „ „ „ ber.	92,225

(Wiener Anz., 1870. 4.)

* Mohr dampft alkalische *Mineralwässer zur Analyse* mit Ameisensäure ein; dabei haften die kohlensauren Erden der Schale nicht an und wird die Kieselsäure vollständig abgeschieden. Der Verdampfungsrückstand wird geglüht, die Kohlensäure durch essigsauren Kalk, die Schwefelsäure durch essigsauren Baryt bestimmt etc.; auch giebt Verf. ein Verfahren an zur Analyse salinischer Mineralwässer. *(Ztschr. anal. Ch., VIII. 309.)*

In den *Blüthenköpfchen von Bellis perennis* hat J. B. Enz gefunden: eisengrünende Gerbsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Weichharz (Antholeucin), gelben Farbstoff (Anthoxanthin), Chlorophyll, Wachs, fettes und ätherisches Oel, gährungsunfähigen Zucker, kratzende Materien, eiweissartige Substanz, Pflanzenschleim, indifferenten Bitterstoff. *(Wittst. Vierteljahrschr., XIX. 1.)*

Aé, A., Physiologische Bedeutung des in den Pflanzen vorkommenden oxalsauren Kalks. *(Arch. Pharm., CXCI. 140.)*

* Baeyer A., Ueber die Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gährung. *(Ber. ch. Ges. III. 63.)*

Scoutetten, Verbesserung und Conservirung des Weins durch Elektricität. *(C. r. LXX. 169.)*

J. L. Schenk schliesst aus einer Reihe Analysen des Fleisches verschiedener Säugethiere, dass der *Stickstoffgehalt des Fleisches* ein verschieden grosser ist; er schwankte zwischen 3,06—4,21 p. c. des frischen Fleisches. Die Mittelzahlen aus dem Fleische verschiedener Thiere sind so verschieden, dass sie kein Recht geben, den Stickstoffgehalt des angesetzten Fleisches ohne Weiteres dem des Futterfleisches gleichzusetzen. Die Ursache der Schwankungen liegt im Gehalte des Fleisches an Fett, ferner an Bindegewebe und elastischen Fasern, welche in beträchtlicher Menge im Fleische enthalten sind, und deren Stickstoffgehalt nahe doppelt so gross ist, als der des Fleisches. *(Wiener Anz., 1870. 15.)*

* Märcker, M. und E. Schulze, Die Zusammensetzung der rohen Schafwolle. *(J. pr. Ch., CVIII. 193.)*

Nach F. Holbein lassen sich *ganze Thiere durch* Einlegen in *Kreosotwasser* (mit Steinkohlentheerkreosot geschütteltes Wasser) conserviren. Je nach der Grösse des Thieres lässt man es 1—4 Wochen in dem Wasser liegen. Grossen Thieren öffnet man die Haut durch einen Schnitt, bei kleineren ist dies nicht nöthig. Die Körper bleiben nach dem Trocknen elastisch, das Gefieder der Vögel behält seine Farbe, Fische behalten Form und Farbe, nur weiche Thiere (Muscheln) schrumpfen ganz zusammen. *(Ber. ch. Ges. III. 60.)*

Nachdem Siemens in der Dresdner Hütte *Granit* unter Zuschlag von Schwerspath zu *Glas* verschmolzen hat, stellte Benrath in Dorpat ähnliche Versuche mit Rapakiwi, einer relativ alkalireichen Varietät von Granit an, und verschmolz denselben mit Kalkstein (55,9 p. c. CaO enthaltend) und Soda (90 p. c. $NaOCO_2$). Der Rapakiwi bestand aus 74,24 p. c. Kieselsäure, 12,13 Thonerde, 2,88 Eisenoxyd, 0,90 Kalk, 0,19 Magnesia, 6,68 Kali, 2,50 Natron, 0,04 Wasser. 500 Th. Rapakiwi und 200 Grm. Kalkstein gaben kein Glas. Ein Gemenge von 500 Rapakiwi, 150 Kalkstein und 75 Soda war nach 6stündigem Schmelzen homogen und gab ein Glas, das härter als gewöhnliches Grünglas, bouteillengrün, durchsichtig und von lebhaftem Glanze war; in Bezug auf seine Schmelzbarkeit war es „mittelhart". Wurden zu dem Salze blos 50 Soda genommen, so war das Glas erst nach 8 Stunden knotenfrei und entglaste bei nachträglichem Erhitzen, was bei dem ersten Glase nicht geschah. *(Polyt. C.-Bl. 1870. 205.)*

* Mohr hat die von R. Wagner angegebene Methode zur chlorometrischen Bestimmung der Bleichsalze (Zusatz von Jodkalium und Bestimmung des ausgeschiedenen Jods mit unterschwefligsaurem Natron) nach von Wagner einer früheren Kritik Verf.'s gemachten Einwürfen nochmals einer Prüfung unterzogen und sie wieder unbrauchbar gefunden. *(Zeitschr. anal. Ch. VIII. 311.)*

* Gaiffe behauptet, dass nur das *Vernickelungs*verfahren von Adams praktisch sei. Ohne Zweifel bilden die Gegenwart von Kali, Natron, Magnesia u. s. w. für die Erzeugung des Niederschlags kein absolutes Hinderniss, aber nur das neutrale schwefelsaure Nickel-Ammoniak oder das entsprechende Doppelchlorid, das keine Spur fixes Alkali enthalte, könne Bäder liefern, die sich mit einer löslichen Anode selbst erhalten und nie erneuert zu werden brauchten. Ueberall habe man Vernickelungsversuche angestellt, aber nur in Nordamerika in die Praxis einführen können. *(C. r. LXX. 181.)* Becquerel beharren bei ihrer früheren *(C.-Bl. 1870. 118)* Erklärung. *(C. r. LXX. 181.)*

Einen *mineralischen blauen Farbstoff* stellt Tessié du Motay dar durch Auflösen von 10 Th. wolframsaurem Natron, 8 Th. Zinnsalz, 5 Th. gelbem Blutlaugensalz und 1 Th. Eisenchlorid in Wasser. Der entstandene Niederschlag wird in dünner Schicht einige Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt, wobei er allmälig rein blau wird. Zur Beschleunigung der Reaction kann man nach 2—3 Tagen die löslichen Theile auswaschen, worauf man den Niederschlag wieder der Sonne aussetzt. Der Farbstoff besitzt ein ähnliches Aussehen und ähnliche physikalische Eigenschaften, wie das Berliner Blau, ist aber ächter und lichtbeständiger. Er enthielt 7,85 p. c. Wasser, 31,69 Zinn, 5,13 Eisen, 19,41 Cyan, 35,60 blaues Wolframoxyd. Verf. hält ihn für eine Verbindung von Wolframoxyd mit einem Doppelcyanid von Zinn und Eisen, Alfraise *(Monit sc. XII. 92)* dagegen für eine Verbindung von wolframsaurem Zinnoxyd oder zinnsaurem Wolframoxyd mit einem Doppelcyanid von Zinn und Eisen. Der Farbstoff kostet etwa doppelt so viel als Berliner Blau. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 55.)*

Das *Naphtylaminviolet* ist hauptsächlich deshalb nicht zum Drucken und Färben verwendet worden, weil die Farbe nach dem Fixiren nicht so lebhaft war, als in Lösung. Blumer-Zweifel hat daher vorgeschlagen, den Farbstoff, wie beim Anilinschwarz, auf der Faser selbst zu entwickeln. Zur Druckfarbe löst man 30 Grm. salzsaures Anilin in 1 Liter eines geeigneten warmen Verdickungsmittels und setzt nach dem Erkalten 15 Grm Kupferchloridlösung von 51° B. zu; für das Färben lässt man das Verdickungsmittel weg und nimmt nur $^3/_4$ an Kupferchlorid. Die Stoffe werden 2—3 Tage bei 25° C. in die Oxydationskammer gebracht, wo das Naphtylamin vom Kupferchlorid unter Mitwirkung von Ozon oxydirt wird. Nach Entwickelung der Farbe wäscht man mit warmem Wasser oder Seifenwasser; alkalisches Wasser macht das Violet röthlich, angesäuertes bläulich. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 66.)*

Eine *Harz*lösung wird nach G. Labouret durch ein in ihr lösliches *Rosanilin*salz roth gefärbt; beim Abdampfen bleibt ein farbloser oder röthlicher Rückstand, bei Anwendung einer alkoholischen Gummilacklösung aber schön blau; das Product löst sich nicht in Aether, aber mit schön blauer Farbe in Alkohol und in Essigsäure (Schäfer und Gros-Renaud erhielten durch Sieden einer alkalischen Lösung von Gummilack mit Anilinroth ihr Bleu de Mulhouse). Diese Lösungen werden durch Ammoniak entfärbt, durch Kali rothbraun, beim nachfolgenden Neutralisiren nehmen sie aber ihre ursprüngliche Farbe wieder an; ein Ueberschuss von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure entfärbt sie. Wasser fällt aus der alkoholischen Lösung den blauen Farbstoff, der aber nicht sehr be-

ständig ist und durch Luft und Feuchtigkeit verändert wird. Aehnlich wie das Fuchsin verhält sich auch das Perkin'sche Violet und das Mauvanilin von Girard und de Laire. Andere Harze als Gummilack geben diese Reaction nicht. *(Monit. sc. XII. 107; D. Ind.-Ztg. 1870. 68.)*

Einen *Kitt*, der gegen concentrirte und verdünnte Säuren, gegen alkalische Laugen, Chlor, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff äusserst haltbar ist, erhält man durch Verreiben fein gepulverter Bleiglätte mit Glycerin bis zur gewünschten Consistenz. Der Kitt soll in 10—30 Min. fest werden. *(D. ill. Gew.-Ztg. 1869. 411; Polyt Not-Bl. XXV. 23.)*

Eine gute *Mischung zum Versiegeln der Weinflaschen* besteht aus 2 Th. Wachs, 4 Kolophonium und 4 Pech. *(Fortschritt XXI. 64.)*

Fuchs, J., Asphalt und Theer in ihrer Anwendung beim Bauwesen. *(Polyt. Not.-Bl. XXV. 17.)*

Elektrolyse chemischer Verbindungen,

von

Edme Bourgoin.

I. Verf. sucht zunächst die *Molekülgruppen* festzustellen, *auf welche der elektrische Strom bei der Elektrolyse seine Wirkung äussert.* Seine Methode beruht auf der Voraussetzung, dass reines Wasser nicht elektrolysirt wird. Wenn hiernach das Wasser nichts als ein sehr bewegliches Mittel ist, innerhalb dessen die Reaction verläuft, oder mit anderen Worten, wenn der Körper, welcher von ihm in Lösung gehalten wird (Säure, Alkali, Salz, Hydrat etc.) allein der Zersetzung unterworfen ist, so sieht man ein, dass eine Möglichkeit vorliegt, diesen letzteren zu bestimmen und in Folge dessen die moleculare Gruppe aufzufinden, die sich zersetzt. Um zu diesem Resultate zu gelangen, muss man in zwei getrennten, gleich grossen Gefässen arbeiten, welche durch eine sehr enge Oeffnung verbunden sind, die zwar den Strom passiren lässt, aber doch eine Mengung beider Flüssigkeiten nicht gestattet. Man sammelt dann die Gase, die sich an beiden Polen entwickeln, bestimmt den Druck und die Temperatur und unterwirft am Schlusse des Experiments den Inhalt der beiden getrennten Gefässe der Analyse. Auf diesem Wege wurden folgende Versuche ausgeführt.

1. *Schwefelsäure.* — Schwefelsäure in sehr verschiedenen Graden der Verdünnung (entsprechend $SHO_4 + 4$ aq bis $SHO_4 + 250$ aq) wurde der Elektrolyse unterworfen. Die Säure concentrirt sich am positiven Pole, bis die positive Zelle nur Flüssigkeit von der Formel $SO_3, 3HO$ enthält. Daraus schliesst der Verf., dass nur dieses Hydrat elektrolysirt wird nach der Gleichung:

$$SO_3, 3HO = (SO_3 + O_3) + \ldots\ldots \underset{\text{negativer Pol}}{H_3}$$

$$(SO_3 + O_3) + 3HO = SO_3, 3HO + \ldots\ldots \underset{\text{positiver Pol.}}{O_3}$$

Hiernach würde sich also die Säure von derselben Concentration immer wieder regeneriren. Diese Reaction hat in allen Fällen mit ausserordentlicher Schärfe immer dasselbe Resultat ergeben.

Von den drei Hydraten der Schwefelsäure SO_3HO, SO_32HO, SO_33HO lassen sich nur die beiden ersten im krystallisirten Zustande erhalten; die Existenz des letzteren leitet man blos aus der Contraction ab, welche beim Mischen von Wasser mit conc. Säure resultirt. Das eben beschriebene Experiment bestätigt nicht nur die Existenz dieses Hydrates, sondern scheint auch zu beweisen, dass dies die einzige moleculare Gruppirung ist, welche in einer Flüssigkeit existiren kann; „denn der Strom, der nicht auf das Wasser wirkt, kann nur solche Körper zersetzen, die vorher in der wässrigen Flüssigkeit existiren."

2. *Salpetersäure.* — Wie beim vorhergehenden Versuche findet auch hier eine Concentration der verdünnten Säure am positiven Pole statt. Am negativen Pole entwickelt sich zuerst blos Wasserstoff; späterhin treten reichlich rothe Dämpfe auf, veranlasst durch Entwickelung von Stickoxyd und nebenbei von Stickoxydul, sowie auch von Stickstoff. Durch Bestimmung der Concentration der Säure und

der Menge des entwickelten Sauerstoffgases kommt der Verf., ähnlich wie vorher, zu dem Schlusse, dass das der Zersetzung unterworfene Hydrat die Formel NO_5, $2\,H_2O_2$ hat.

3. *Kalihydrat.* — Wasser, welches durch kaustisches Kali alkalisch gemacht wurde, zersetzt sich bei der Elektrolyse wie folgt:

$$KHO_2 = (KH) + \ldots\ldots O_2;$$

am negativen Pole:

$$(KH) + H_2O_2 = KHO_2 + \ldots\ldots H_2.$$

Während also der Sauerstoff, welchen man am positiven Pole sammelt, ausschliesslich vom Alkali herrührt, stammt der Wasserstoff aus zwei verschiedenen Quellen: einestheils von dem zersetzten Kalihydrate und anderentheils von der Reaction des Kaliums auf Wasser, d. h. von einer secundären Reaction, welche nicht unmittelbar zur Wirkung des Stromes gehört.

4. *Schwefelsaures Kali.* — Eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Kali, verdünnt oder concentrirt, zersetzt sich nach der Gleichung:

$$SKO_4 = (SO_3 + O) + \ldots\ldots K$$

Die Analyse führte hier zu einigen Zahlen, welche den Verf. zu einem näheren Eingehen in die Details der Erscheinung veranlassten.

Es wurde, nachdem der Strom eine längere Zeit hindurch gewirkt hatte, der Inhalt der Zellen untersucht und das entwickelte Gas gemessen. Man fand 64,5 C.-C. Sauerstoff bei 19° und 0,756 M. Druck = 0,0839 Grm.; in der positiven Zelle dagegen nur so viel freie Schwefelsäure, dass $^1/_4$ ihres Sauerstoffgehaltes einem Gewichte von 0,0733 Gr. entspricht. Der wirklich entwickelte Sauerstoff überschreitet also die Menge dessen, der nach der obigen Zersetzungsgleichung aus dem Salze sich hätte entwickeln können, wenn nur dieses allein elektrolysirt würde. Man könnte annehmen, dass hier dennoch Wasser zersetzt worden wäre; indess findet man bei näherer Erwägung, dass eine solche Annahme unnütz wird; denn in dem Augenblicke, wo der Strom beginnt, wird nur Salz zersetzt, was übrigens durch einen directen Versuch bestätigt worden ist. (Als man nämlich den Strom nur kurze Zeit andauern liess, und darnach die Sauerstoffmenge und die freie Schwefelsäure bestimmte, ergab sich, dass 0,0219 Gr. Sauerstoff wirklich entwickelt waren, wogegen die angegebene Zersetzungsgleichung 0,0218 Gr. O für die Menge der im freien Zustande thatsächlich abgeschiedenen Schwefelsäure verlangt. Hieraus geht deutlich hervor, dass wirklich nur das wasserfreie Salz SKO_4 zersetzt worden ist, und so wird es sich im Anfange des Versuches immer verhalten.) Wenn nun aber der Strom eine längere Zeit andauert, so wirken einerseits die freie Säure und andererseits das freie Alkali für sich als Elektrolyten, und dieser Einfluss muss um so grösser werden, je länger der Strom andauert. — Verf. erinnert übrigens an den von A. Baudrimont angeführten Fall, dass Wasser, welches Wasserstoffsuperoxyd enthält, gleiche Vol. Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt, ein Fall, der da beweist, dass das Wasser wirklich nur ein indifferentes Mittel ist, welches an der elektrolytischen Zersetzung keinen Antheil nimmt.

5. *Schwefelsaures Natron.* — Die Elektrolyse des schwefelsauren Natrons bietet wegen der übersättigten Lösung, in der dieses Salz bestehen kann, ein besonderes Interesse dar. Nach den Untersuchungen von Löwel nimmt man gewöhnlich an, dass es ein Salz mit 7 Aequ. Wasser ist, welches in dieser Lösung existirt, weil sich ein solches bei niedriger Temperatur abscheidet; indessen ist dieser Beweis nicht überzeugend, und überdies ist in neuerer Zeit von Lecoq de Boisbaudran Widerspruch erhoben worden. Der Versuch hat gezeigt, dass das schwefelsaure Natron selbst in übersättigter Lösung sich gerade so wie das schwefelsaure Kali verhält; denn es waren 0,058 Grm. Sauerstoff entwickelt worden und in der positiven Zelle fand sich so viel freie Schwefelsäure, als der für das schwefelsaure Kali gegebenen Formel zufolge 0,055 Grm. Sauerstoff entsprechen. Diese beiden Zahlen stimmen nun zwar nicht absolut überein, aber die Differenz rührt von der oben angegebenen secundären Wirkung der freien Säure und des freien Alkalis her. Eine verdünnte Lösung oder eine übersättigte des schwefelsauren Natrons zersetzt sich also immer nur nach der Formel

$$SNaO_4 = (SO_3 + O) + \ldots\ldots Na;$$

am positiven Pole:

$$(SO_3 + O) + 3\,HO = SO_3, 3\,HO + \ldots\ldots O,$$

am negativen Pole:

$$Na + H_2O_2 = NaHO_2 + \ldots\ldots H.$$

Nach diesen Ergebnissen spricht der Verf. die Meinung aus, dass die Hydrate des schwefelsauren Natrons in einer übersättigten oder nicht übersättigten Lösung

immer nur erst in dem Augenblicke der Krystallisation entstehen; denn der elektrische Strom kann seine Wirkung nur auf einen Körper äussern, dem er in der Lösung begegnet; d. h. nur auf $SNaO_4$. Anderenfalls müsste man annehmen, dass im Augenblicke der Wirkung das Hydrat sich in Wasser und in Anhydrid spaltet, da das letztere allein vom Strome zersetzt wird.

Diese hier vom Verf. beschriebene Methode ist allgemein; sie gestattet, die Natur desjenigen Moleküls eines in einer Flüssigkeit gelösten Körpers zu bestimmen, welches von dem elektrischen Strome wirklich zersetzt wird, und hiermit ist ein Mittel gegeben, um die Form zu bestimmen, in welcher gelöste Körper in der Flüssigkeit vorhanden sind. (*Bull. Soc. chim.* [*2.*] *XII. 433.*)

II. Nur wenig Untersuchungen sind bis jetzt ausgeführt worden, um die *Einwirkung des elektrischen Stromes auf die organischen Alkalien* zu bestimmen. Als Lassaigne und Feneuille die Salze des Delphinins in wässriger Lösung der Elektrolyse unterwarfen, beobachteten sie, dass das Alkaloid sich an der negativen Elektrode abschied. Lassaigne seinerseits stellte Morphin dar, indem er Opium in Wasser macerirte und derselben Behandlung unterwarf. Diese neue Untersuchungsmethode ist in der Folge von Pelletier und Couerbe bei der Analyse der Kokkelskörner benutzt worden, um die Natur des Pikrotoxins zu bestimmen. Indem sie diesen Körper, dessen chemische Natur noch zweifelhaft war, mit Brucin, Strychnin, Morphin, Chinin und Cinchonin verbanden und dann der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzten, beobachteten sie, dass bei allen diesen Verbindungen das Alkaloid sich am negativen Pole abschied und dort mitunter krystallisirte, während das Pikrotoxin am positiven Pole frei wurde. Zu der Zeit, als diese Versuche ausgeführt wurden, erregten sie ein grosses Interesse, denn sie zeigten unter Anderem, dass das Morphin nicht erst durch die Einwirkung mineralischer Alkalien entsteht, sondern schon im Opium präexistirt. „Denn wenn man in Wasser vertheiltes Opium der Einwirkung des Stromes unterwirft, so sammeln sich im nämlichen Augenblicke zahlreiche Flocken, die sich zu kleinen Haufen zusammenballen und am negativen Pole ablagern. Dieser Stoff, in Alkohol gelöst, giebt bei freiwilligem Verdunsten Krystalle von reinem Morphin, während die am positiven Pole abgeschiedene Substanz alle Eigenschaften der Meconsäure besitzt." (*Lassaigne, Ann. Chim. Phys.* [*2*] *LIV. 186.*)

Aus diesen Versuchen darf man schliessen, dass, wenn man das Salz einer organischen Base der Elektrolyse unterwirft, die Säure sich am positiven und die Base am negativen Pole abscheiden wird.

Der Verf. hat in dieser Richtung Versuche angestellt und gefunden, dass, unabhängig von diesem allgemeinen Resultate, immer gleichzeitig eine Reihe secundärer Reactionen verläuft, welche bis jetzt der Aufmerksamkeit der Forscher entgangen sind. Man erinnere sich zunächst, dass das neutrale schwefelsaure Ammoniak durch den Strom nach folgender Gleichung zersetzt wird:

$$SO_3NH_4O = \underset{\text{positver Pol}}{(SO_3 + O)} + \underset{\text{negativer; Pol}}{NH_4}$$

und darauf am positiven Pole

$$(SO_3 + O) + 3HO = SO_3,3HO + O,$$

am negativen Pole

$$NH_4 + NH_3 + H.$$

Da die Gase, welche sich entwickeln, während der ganzen Dauer des Versuches keinen Stickstoff enthalten, so folgt daraus, dass das Ammoniak vollständig regenerirt wird, und dass nur ein Theil mechanisch durch die sich entwickelnden Gasblasen mit fortgerissen wird. Dies vorausgeschickt, geht der Verf. zur Mittheilung der speciellen Resultate seiner elektrolytischen Versuche über.

Neutrales schwefelsaures Atropin. — Sobald der Strom geschlossen ist, tritt die Zersetzung ein und zahlreiche Blasen entwickeln sich in jeder Zelle. Allmälig wird die Reaction langsam und die negative Elektrode bedeckt sich mit Krystallen von reinem Atropin. Wenn man dieselben wäscht und in siedendem Wasser löst, so erhält man mit Chlorbarium keine Spur eines Niederschlages. — Anfangs entwickelt sich nur Sauerstoff am positiven Pole; nach 12 Stunden tritt aber auch Kohlensäure und Kohlenoxyd auf und der Inhalt der positiven Zelle nimmt eine sehr

wahrnehmbare gelbe Färbung an. Die Zusammensetzung des Gasgemenges war: 4,28 p. c. CO_2, 4,75 CO, 90,66 O und 0,31 N. *

Saures schwefelsaures Atropin. — Die Reaction verläuft sehr energisch und vom ersten Moment an erscheint der Inhalt der positiven Zelle gelb gefärbt. Nach 24 Stunden wurde ein Gasgemenge gesammelt, bestehend aus 8,3 p. c. CO_2, 8,8 p. c. CO und 87,9 O. Nach 3 Tagen war die positive Lösung noch prächtig gelb gefärbt, während die negative farblos erschien. Die Zusammensetzung des Gases war 7,8 p. c. CO_2, 3,8 CO und 88,4 p. c. O.

Ausser diesem Resultate hebt der Verf. noch Folgendes hervor. Der Inhalt der positiven Zelle besass während der ganzen Dauer des Versuches den charakteristischen Geruch der Bittermandeln, während die negative Flüssigkeit, durch kaustisches Kali gefällt, mit Salzsäure dicke weisse Nebel gab, woraus die Gegenwart eines ammoniakalischen Productes zu folgern ist, über dessen Natur der Verf. noch nichts Näheres erforscht hat.

Diese Versuche thun dar, dass die secundären Erscheinungen, welche man am positiven Pole beobachtet, nur von einer auf Kosten des freiwerdenden Sauerstoffes eintretenden Verbrennung herrühren, oder mit anderen Worten, dass der Strom in der organischen Chemie so gut wie in der anorganischen nur eine einzige Fundamentalwirkung ausübt, nämlich die Zerlegung eines Salzes in zwei Theile, deren einer von basischer Natur (Wasserstoff oder Metall) nahe dem negativen Pole sich findet, während der Rest der Elemente des Salzes am positiven Pole frei wird. Alle anderen Erscheinungen sind der Einwirkung des Stromes fremd. Was das Atropin betrifft, so ist nach den Untersuchungen von Pfeiffer, Kraut und Ludwig bekannt, dass dieses Alkaloid unter anderen Zersetzungsproducten auch Benzoësäure giebt, wenn man es mit einem Gemische von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt. Man kann daraus schliessen, dass diese Säure oder vielleicht auch das Bittermandelöl möglichen Falls zu den Erzeugern des Atropins gehören.

Neutrales schwefelsaures Brucin. — Die Elektrolyse dieses Salzes gelingt leicht. Nach einigen Augenblicken sieht man eine schöne rothe Wolke um das untere Ende der positiven Elektrode entstehen, welche allmälig grösser wird, bald die ganze Zelle einnimmt und zuletzt in Blutroth übergeht, eine Färbung, welche derjenigen ganz gleicht, welche das Brucin bei der Behandlung mit Salpetersäure annimmt. Bemerkenswerth ist, dass am positiven Pole kein Gas auftritt, während sich am anderen Pole während der ganzen Versuchsdauer Wasserstoff entwickelt. Aller abgeschiedene Sauerstoff wird also sofort zur Oxydation des Brucins absorbirt.

Saures schwefelsaures Brucin. — Sobald der Strom geschlossen ist, wird der Inhalt der positiven Zelle sofort prächtig roth. Diese Wirkung ist eine augenblickliche und dürfte sich vielleicht zu einem schönen Vorlesungsversuche eignen. Die Oxydation ist sehr energisch und das Gas enthält vom Anfange an Kohlensäure und Kohlenoxyd. Nach 4 Stunden 18,06 CO_2, 10,9 CO, 77,9 O, 0,6 N; nach 24 Stunden 4,4 p. c. CO_2, 5,8 CO, 89,1 O und 0,7 N. Nach 24 Stunden erschien die Flüssigkeit nicht mehr roth, sondern schön gelb gefärbt, und kleine farblose Krystalle begannen sich in dem noch sauren Inhalte der negativen Zelle abzusetzen. Diese Krystalle, hart und körnig, wurden gut ausgewaschen und in siedendem Wasser gelöst; die Auflösung färbte Lackmus roth und gab mit Chlorbarium einen reichlichen Niederschlag; mit Salpetersäure wurden die Krystalle roth. Deshalb sind sie als ein saures Sulphat des Brucins zu betrachten.

Neutrales schwefelsaures Strychnin. — Die Auflösung dieser Verbindung leitet den Strom schlecht; es entwickelt sich an dem einen Pole langsam Sauerstoff, an dem anderen Wasserstoff; später bedeckt sich die negative Elektrode mit wirren Krystallen von Strychnin und gegen das Ende des Versuches färbt sich die Flüssigkeit in der positiven Zelle leicht gelb, was auf eine Oxydation hindeutet.

Saures schwefelsaures Strychnin. — Eine schwach angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Strychnin erfüllt sich in wenig Minuten, aber nur in der negativen Zelle, mit einer Menge gut ausgebildeter Krystalle. Von Anfang an enthält das am positiven Pole entwickelte Gas Kohlensäure und Kohlenoxyd. Bald macht sich in der positiven Zelle eine Gelbfärbung bemerklich und die Krystalle in der negativen Zelle verschwinden wieder, worauf sich der Inhalt derselben klärt und bis zum Ende des Versuches farblos und durchsichtig bleibt. Nach zwei Tagen ist die negative Elektrode mit einer Schicht Strychninkrystallen bedeckt. Das nach 36 Stunden gesammelte Gas bestand aus 1,4 CO_2, 2,7 CO, 95,2 O, 0,7 N. Wenn man eine sehr saure Lösung des Salzes elektrolysirt, so färbt sich die positive Zelle sofort gelb und die Oxydation ist sehr energisch, wie sich aus der Zusammensetzung des Gases ergiebt: 6,4 CO_2, 6,4 CO und 87,2 O.

Neutrales schwefelsaures Codeïn. — Die Gasentwickelung ist sehr lebhaft in der negativen und fast = 0 in der positiven Zelle. Letztere färbt sich gelb und später orange. Auf der negativen Elektrode setzen sich Codeïnkrystalle ab.

---

* Der Stickstoff, der bei diesen und den folgenden Versuchen auftritt, rührt von einer geringen Menge atmosphärischer Luft her, welche man nicht absolut fern halten kann.

Saures schwefelsaures Codein. — Die Entwickelung ist sehr heftig: die positive Flüssigkeit wird prächtig gelb und später orange, gerade so, wie wenn man Salpetersäure auf Codeïn einwirken lässt. Schon die ersten Gasblasen enthalten Kohlensäure und Kohlenoxyd. Nach 24 Stunden besteht das Gas aus 6 CO_2, 6,7 CO, 86,5 O und 0,8 N.

Chinin. — Die Resultate der elektrolytischen Versuche mit Chinin waren den eben angeführten analog. Eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Chinin leitet aber den Strom so schlecht, dass die Zersetzung nur mit ausserordentlicher Schwierigkeit von Statten geht. Das saure Sulphat wird dagegen sehr leicht zersetzt: in der positiven Zelle tritt Gelbfärbung auf, welche später sehr dunkel wird, und das hier entwickelte Gas besteht aus Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Als Hauptresultat dieser Untersuchungen hebt der Verf. hervor: 1) Der elektrische Strom zersetzt die Salze der Alkaloide in derselben Weise, wie die Mineralsalze und das schwefelsaure Ammoniak; d. h. das basische Element geht zum negativen Pole und der Rest der abgeschiedenen Elemente zum positiven. 2) In einer sauren Auflösung, schwieriger in einer neutralen, färbt sich die Flüssigkeit in der positiven Zelle genau so, wie durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das betreffende Alkaloid, woraus sich ergiebt, dass diese Färbung nicht von der Bildung einer Nitroverbindung herrühren kann. 3) Das Gas, welches sich am positiven Pole entwickelt, besteht nicht allein aus Sauerstoff, sondern enthält immer noch Kohlenoxyd, mitunter in gleichem Volumen. 4) Ausserdem entstehen noch verschiedene andere Zersetzungsproducte, welche von einer Spaltung der Alkaloide unter dem Einflusse des Sauerstoffes herrühren, und zwar ist diese Wirkung um so energischer, je saurer die Lösung ist. Die letztere Wirkung ist in so fern von besonderem Interesse, als sie möglichen Falls zur Auffindung derjenigen Substanzen führt, denen die Alkaloide ihre Entstehung verdanken (s. a. Atropin). Der Verf., welcher die Versuche fortzusetzen gedenkt, hofft sogar, dass sich in solcher Weise die Wege auffinden lassen, auf denen eine künstliche Darstellung natürlicher Alkaloide gelingt. (*Bull. Soc. chim. a. a. O. 438.*)

Untersuchungen einiger Aminamide der Fettsäurereihe,

von

Prof. Dr. Eduard Linnemann.

Dampft man wässrige Lösungen von ameisensaurem Methyl-Aethyl oder Diäthylamin wiederholt ein, so erhält man Syrupe, die nicht krystallisiren, und keine ameisensauren Salze mehr, sondern die entsprechenden Formamide enthalten. Die ameisensauren Salze dieser Basen erleiden also schon beim gelinden Erwärmen Wasserverlust, und die Umsetzung wird vollständig, wenn man die erwähnten Syrupe einer einmaligen Destillation unterwirft, wobei die letzten Mengen ameisensauren Salzes in Formamid übergehen:

$$\left.\begin{matrix}CHO\\N(C_nH_{2n+1})H_3\end{matrix}\right\}O = H_2O + \left.\begin{matrix}CHO\\(C_nH_{2n+1})\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Da nun diese Formamid in der Kälte von kohlensaurem Kali nicht angegriffen werden, so können sie aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung (dem Destillate der auf dem Wasserbade verdampften wässrigen Lösungen von ameisensauren Salzen) mit Leichtigkeit abgeschieden und mit demselben Mittel entwässert werden. Eine nicht zu weit fortgesetzte fractionirte Destillation liefert dann die Formamide in einem Zustande bemerkenswerther Reinheit.

Methylformamid, $CHO, CH_3, H\}N$. Geruchlose dickliche Flüssigkeit; spec. Gewicht 1,011 (bei 19°); Siedepunkt 190° (bei 0,140 Meter Druck), mit schwach violet gesäumter Flamme brennend, in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether (gef. 40,48 C, 8,70 H; ber. 40,67 C, 8,47 H). Wird von concentrirtem wässrigen Kali schon bei gelinder Wärme unter heftiger Entwickelung von Methyl-

amin und Bildung von ameisensaurem Kali zerlegt. Ebenso beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure; concentrirte englische Schwefelsäure giebt Kohlenoxyd und schwefelsaures Methylamin:

$$\mathrm{CHO, CH_3, H\} N + SO_2, H_2\} O_2 = CO + SO_2(CH_3, H_2, N)H\} O_3}.$$

Beim Zusammenbringen mit Phosphorsäureanhydrid findet sehr heftige Einwirkung statt bei welcher sich kein flüchtiges Product bildet; ausser Kohlenoxyd konnte noch Blausäure unter den flüchtigen Producten entdeckt werden, aber kein Kohlenwasserstoff. Der Rückstand enthielt grosse Mengen von Methylamin, so dass also auch das Methylformamid vorwiegend in Kohlenoxyd und Methylamin gespalten wird. — Geschmolzenes, gröblich gepulvertes Chlorzink wirkt erst bei beginnendem Schmelzen auf Methylformamid ein, indem sich nur Spuren eines condensirbaren Products, dagegen grosse Mengen von Gas entwickeln. (Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe.)

Aethylformamid, $\mathrm{CHO, C_2H_5, H\}N}$. Farblose, dickliche, fast geruchlose, mit leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit; spec. Gew. 0,952 (bei 21°). Siedepunkt 196—197°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen. Aus wässrigen Lösungen leicht durch kohlensaures Kali abzuscheiden; wird bei —30° noch nicht fest, sondern nur dicker (gef. 49,09 C, 9,62 H; ber. 49,31 C, 9,57 H).

Zersetzt sich mit concentrirter Kalilösung in der Kälte nur sehr langsam, in der Siedehitze aber rasch und vollständig in Aethyl und Ameisensäure. Ebenso wirkt Natriumamalgam. Phosphorsäureanhydrid wirkt ähnlich wie auf Methylformamid, geschmolzenes und dann gepulvertes Chlorzink erst bei beginnendem Sieden ein; es bildet sich kein condensirbares flüchtiges Product, sondern nur eine reichliche Menge Gas, welches sich als $\mathrm{C_2H_4}$ erwies. Demnach zerfällt das Aethylformamid durch Chlorzink in Kohlenoxyd, ölbildendes Gas und Ammoniak. Eine eigenthümliche Zersetzung erleidet es bei anhaltendem Sieden. Der Umstand, dass hierbei das Destillat einen wahrhaft furchtbaren Geruch annimmt und im höchsten Grade Kopfweh verursacht, liess den Verf. vermuthen, dass das Aethylformamid unter diesen Umständen durch die lange Einwirkung der Wärme 1 Mol. Wasser verliere und in Aethylcarbylamin überginge. Dies hat sich indess nicht bestätigt, sondern es konnten nur folgende Zersetzungsproducte nachgewiesen werden: 1) Kohlenoxydgas; 2) eine alkalische flüchtige Flüssigkeit im Destillate und im vorgelegten Wasser; 3) eine krystallisirte Substanz, welche sich im Kühler absetzte und auch im Destillate vorhanden war, aus dem sie bei wiederholter, sehr langsamer Destillation abdunstet und sich im Kühlrohre ansetzt; 4) eine äusserst heftig riechende Substanz im Destillate; 5) unzersetztes Aethylformamid ebendaselbst.

Das unter 2 erwähnte Alkali erwies sich als Aethylamin; die krystallisirte Substanz 3 konnte nach dem Trocknen zwischen Papier als vollkommen geruchlose weisse Masse erhalten werden. Sie zersetzt sich beim Erhitzen unter Aufbrausen und Ausstossen eines alkalischen Dampfes, braust mit Säuren auf und scheidet mit Kali ein flüssiges flüchtiges Alkali ab, welches, abgehoben und mit Salzsäure neutralisirt, mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag von der Form des Aethylplatinchlorids giebt. Die Krystalle geben in wässriger Lösung mit Chlorbarium einen weissen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Säuren aufbraust. Hiernach erscheint die krystallisirte Substanz als kohlensaures Aethylamin. Die heftig riechende Substanz endlich (4) konnte nicht isolirt werden. Ihre Menge ist ausserordentlich gering. Sie kann ebensowohl Aethylcarbylamin als auch blausaures Aethylamin sein.

Hieraus folgt, dass beim anhaltenden Kochen des Aethylformamids vorzugsweise eine Zersetzung in Kohlenoxyd und Aethylamin stattfindet.

Diäthylformamid, $\mathrm{CHO(C_2H_5)_2\}N}$, wird aus reinem Diäthylamin und Ameisensäure dargestellt. Farb- und geruchlose dickliche Flüssigkeit, bei —20° noch nicht fest werdend; Siedepunkt 175—178°; spec. Gew. 0,908 (bei 19°). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser; aus letzterer Lösung als eine leichte Schicht durch kohlensaures Kali abgeschieden. (Gef. 59,53—59,02 C, 10,89—11,18 H; ber. 59,40 C, 10,88 H.)

Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien bildet sich rasch Ameisensäure und Diäthylamin; gegen schmelzendes Chlorzink verhält sich das Diäthylformamid ganz wie Aethylformamid; es bildet sich Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe der Reihe $\mathrm{C_nH_{2n}}$ und Ammoniak.

Es gelang nicht, das *ameisensaure Triäthylamin* durch Erhitzen oder Destilliren zum Zerfallen in Aethylalkohol und Diäthylformamid zu veranlassen; vielmehr findet Zersetzung statt unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Triäthylamin. Bei der Einwirkung von schmelzendem Chlorzink bildet sich Kohlenoxyd, Wasser, Aethylengas und Diäthylamin.

Auch das Verhalten des *Aethylacetamids* gegen schmelzendes Chlorzink schliesst sich der erwähnten Umsetzung der Formamide an. Dieses Aminamid, welches nach bekannten Methoden als eine bei 203—204° siedende Flüssigkeit erhalten wird,

zerfällt, ohne Acetonitril zu liefern, in Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe und Ammoniak, welches im Rückstande bleibt.

Das *Diacetamid* wurde erhalten durch Einwirken von Acetonitril auf Essigsäure oder durch Einwirken von Essigsäureanhydrid auf Acetamid. Durch 8- bis 10-stündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Acetonitril und Essigsäure auf 230—250° und durch nachherige fractionirte Destillation erhielt man das Diacetamid als eine bei 215° siedende, leicht erstarrende, nicht zerfliessliche geruchlose Masse, welche bei 59—60° schmilzt. Durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Acetamid und Essigsäureanhydrid auf 250° war nach 6 Stunden Diacetamid entstanden, entsprechend der Formel

$$Ɵ_2HΘ, H_2\}N + 2(Ɵ_2H_3Θ)\}Θ = (Ɵ_2H_3Θ)_2H\}N + (ƟH_3Θ, H\}Θ.$$

Durch fractionirte Destillation konnte ein bei 215—217° siedendes und bei 77—79° schmelzendes Diacetamid erhalten werden, welches indess nach dem Lösen in Aether und Behandeln mit Chlorwasserstoffgas, wobei sich etwas salzsaures Acetamid bildet, und nach der Entfernung dieses und des Aethers als bei 55° schmelzend und bei 212—214° siedend erhalten wurde. Durch Erhitzen mit Chlorzink entwickelt es keine Spur von Gas, sondern das Diacetamid zerfällt in Acetonnitril und Essigsäure.

$$2(Ɵ_2H_3Θ)H\}N = Ɵ_2H_3N + (Ɵ_2H_3Θ)H\}O.$$

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich die zwischen den Aminbasen und den Amiden intermediären Verbindungen gegen Wasser entziehende Mittel nicht nach Art der Amide der Fettsäuren (vergl. des Verf. Abh. C.-Bl. 1868. S. 385) verhalten, sondern dass nur die letzteren oder die Diamide Substanzen vom Charakter der Nitrile liefern. Ob indessen aus den indermediären Formamiden bei den nahen Beziehungen, welche Gautier zwischen diesen und den Carbylaminen nachgewiesen hat, unter gar keiner Bedingung durch Wasserentziehung die mit den Nitrilen isomeren Carbylamine gebildet werden können, ist eine Frage, die zur Zeit wohl nicht bestimmt verneint werden darf; unter den vom Verf. beschriebenen Bedingungen findet diese Umwandlung nicht statt. (*Sitzungsber. d. Wiener Akad. LX. 44.*)

Ueber Fabrication und Erhärtung der Cämente,

von

Heeren.

Fabrication. — Die Darstellung des *römischen Cäments*, sobald ein geeignetes Material gefunden, reducirt sich auf die zwei Hauptoperationen, Brennen und Mahlen desselben. Beim Brennen hat man auf eine möglichst gleichmässige und dem Materiale entsprechende Hitze zu halten, so dass die Kohlensäure des Kalkes ganz oder doch zum grössten Theile ausgetrieben wird, ohne dass das Material zusammensintert. Die gebrannten Stücke sollen einen erdigen Bruch zeigen und beim Zerreiben keinen erheblichen Widerstand leisten. Man benutzt zum Brennen Schachtöfen und schichtet die Steine mit Steinkohlen oder Coaks. Durch Erfahrung ist das günstigste Verhältniss zwischen Kohle und Mergelstein, sowie die Weite der Luftzuströmungsöffnungen etc. festzustellen. Die Stücke werden etwa bis zu Faustgrösse zerkleinert, weil grössere Stücke nicht durch und durch gar brennen und kleinere den Zug unterbrechen. Die Oefen können so eingerichtet sein, dass sie periodisch oder continuirlich arbeiten. Nach letzterer Methode wird Brennstoff erspart, indess ist die Regulirung der Hitze schwieriger. Die sogenannten Rüdersdorfer Oefen, bei denen die Feuerung äusserlich angebracht ist, eignen sich zum Cämente nicht, weil in der Nähe der Oeffnungen die Hitze weit höher ist, als in der Mitte des Ofens. Das erste Zerkleinern des verlesenen und gebrannten Steines geschieht durch Walzen, das fernere durch Mühlsteine oder Quetschwerke. Schliesslich erfolgt das Sieben durch ein feines Drahtsieb, worauf der fertige Cäment verpackt wird.

Zur Darstellung des *Portlandcäments* mengt man fein geriebene Kreide mit Thon. Das Verhältniss zwischen Kreide und Thon, worüber die Angaben in der Literatur unsicher sind, berechnet der Verf. aus vorliegenden Analysen fertiger Cämente und hält für das Günstigste 70 Kreide, 30 Thon, den letzteren in wasserfreiem Zustande angenommen. Es leidet keinen Zweifel, dass Abweichungen in den verschiedenen Cämentfabriken vorkommen, wie denn auch schon die Absicht, einen mehr oder weniger schnell bindenden Cäment darzustellen, eine verschiedenartige Composition erheischt, da innerhalb gewisser Grenzen mit dem grösseren Thongehalte die Langsamkeit des Erhärtens, zugleich aber

auch die Härte des Cäments zunimmt. — Die Mischung beider Materialien geschieht theils in Thonmühlen, theils in kreisförmigen Rinnen unter darin laufenden Walzen mit Zusatz vielen Wassers, um zugleich eine gemeinschaftliche Schlämmung vorzunehmen. Die aus der Mischung geformten und getrockneten Ziegel werden dann gebrannt, wobei wiederum grosse Sorgfalt anzuwenden ist; der Hitzgrad aber muss weit höher sein, als beim römischen Cäment. Er muss bis zu dem Grade steigen, dass die ursprünglich ganz weiche und lockere Mischung unter sehr bedeutender Raumverminderung dieser steinharten Masse von dunkelgrauer Farbe zusammensintert, ohne jedoch zum Schmelzen zu kommen. Nach Angaben von Grüneberg sind in der Cämentfabrik von Quistorp auf der Insel Wollin zum Brennen cylindrische Oefen in Gebrauch von 10′ Durchmesser und 50′ Höhe bei 2′ Wandstärke; sie sind oben zugespitzt und mit einem Regulirungsschieber für den Zug versehen. Jeder Ofen hat drei Beschickungs- resp. Entleerungsöffnungen; auf die untere flache Ofensohle wird zunächst eine Lage Holz geschichtet, darauf Coaks, dann abwechselnd Cämentziegel und Coaks, bis der Ofen etwa 18″ über den cylindrischen Theil gefüllt ist, und zuletzt noch eine Lage Holz. Die Luft wird durch einzelne kleine Oeffnungen über der Sohle zugeführt. Man zündet beim Anheizen zuerst die obere, darauf die untere Holzlage an, vermauert die Beschickungsöffnung, schliesst auch die davor befindlichen eisernen Thüren und lässt durch Regulirung des oberen Schiebers den Inhalt des Ofens ganz allmälig in's Glühen kommen. Ein Brand dauert etwa 3 Tage, worauf die Oefen in etwa 8 Tagen abkühlen. Diese Fabrik bedient sich als Rohmaterial eines thonhaltigen Kalkmergels von 7—13 p. c. Thongehalt und eines schwarzen eisenhaltigen Thones aus dem Frauendorfer Berge bei Stettin. Der Thon wird für sich getrocknet, dann wieder fein gemahlen und mit dem für sich geschlämmten Kalkmergel im Verhältnisse von ungefähr zwei Raumtheilen Mergelbrei und 1 Raumtheil gemahlenen Thons in den Thonmühlen gemengt und dann in Ziegelform gepresst. Das Zerkleinern und Mahlen des Portlandcäments erfordert seiner Härte wegen ungemein wirksame mechanische Hülfsmittel, die noch dazu auch durch die Schärfe der Körner und den scharfen Staub ausserordentlich angegriffen und schnell abgenutzt werden, sowie auch entprechend grossen Kraftaufwand.

Der *Medinacäment*, wie er in der Fabrik von Francis Brothers und Pott in London fabricirt wird, weicht vom gewöhnlichen Portlandcämente ab. Er soll dem Seewasser besser widerstehen. Er unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Portlandcämente durch einen bedeutend geringeren Kieselgehalt (45,73 resp. 16,81, im Portlandcäment 54—58 resp. 22,23—25 p. c.), dagegen einen grösseren Gehalt an Thonerde, Magnesia und Eisenoxyd (nämlich resp. 9,74, 5,28 und 8,67 p. c.; Portlandcäment 7,75, 0.75—2,46 und 5,30 p. c.). Er scheint aus eisenhaltigem Dolomit und eisenhaltigem Thone dargestellt zu sein, steht aber in der Festigkeit bedeutend hinter dem Portlandcäment zurück.

Das Erhärten des Cäments. — Der *gewöhnliche*, *aus Kalkbrei und Sand* zusammengesetzte *Mörtel* erhärtet anfänglich nur in Folge einer Austrocknung. Nur an der der Luft ausgesetzten Oberfläche findet langsam Kohlensäureabsorption und Bildung von krystallinisch basisch kohlensaurem Kalk statt, was ein beträchtliches Erhärten zur Folge hat, besonders wenn durch Streichen mit der Mauerkelle der Mörtel zugleich verdichtet worden ist. Diese Absorption von Kohlensäure schreitet aber so langsam fort, dass selbst nach vielen Jahren erst ein kleiner Theil des Kalkes mit Kohlensäure gesättigt ist. Ebenso wenig tritt die Kieselsäure des Sandes mit dem Kalke in Verbindung und nur bei sehr altem Mauerwerk hat sich eine geringe Wechselwirkung zwischen Kalk- und Sandkörnern bemerklich gemacht. Ein alter phönizischer Mörtel aus Cypern enthielt nur $^1/_2$ p. c. aufgeschlossene Kieselsäure, während der Kalk vollständig mit Kohlensäure gesättigt war. Zwei altgriechische Mörtel von der Pnyx und von einem alten Tempel sind, der ersere vollständig, der letztere noch nicht ganz, mit Kohlensäure gesättigt; von aufgeschlossener Kieselsäure scheint sich nichts gefunden zu haben. In vier alten römischen, mit Puzzolane angemachten Mörteln fand sich der Kalk, abgesehen von dem an Kieselsäure gebundenen, vollständig in kohlensauren Kalk umgewandelt. Da hiernach der gewöhnliche Mörtel erst nach sehr langer Zeit und dann nur immer sehr unvollkommen erhärtet, so eignet sich derselbe nicht zu Bauten, wo er einen gewaltsamen Druck auszuhalten hat, wie z. B. bei Wölbungen, noch weniger aber zu Wasserbauten. Dem entsprechend benutzten schon die Römer statt des Sandes die bekannte Puzzolane, welche, wie andere ähnliche Zuschläge, zum grössten Theile aus Kieselsäure, theils in freiem, aber aufgeschlossenem, dem Kalke zugänglichen Zustande, theils als Silicat (an Thonerde oder Eisenoxyd, Kalk und Alkalien gebunden) bestehen; beim Erhärten vereinigt sich dann die Kieselsäure chemisch mit dem Kalke.

Aehnlich ist auch der Vorgang bei dem *eigentlichen Cämente*, denn hier wird ein kieselhaltiger Körper, Thon, mit der ganzen erforderlichen Menge Kalk innig gemischt, vor der Verbindung zum Mörtel einer Glühung unterworfen und empfängt dann bei der Mörtelbereitung keinen weiteren Kalkzusatz. Neuerlich sind, nachdem v. FUCHS im Jahre 1833 die Bahn gebrochen hatte, von WINKLER, FEICHTINGER, FREMY und HELD verschiedene, zum Theil stark divergirende Ansichten aufgestellt worden, über welche HEEREN folgendermaassen berichtet:

Nach v. FUCHS, dessen Arbeit in eine Zeit fällt, wo von Portlandcäment noch kaum die Rede war, enthält der hydraulische Mörtel, sei es eine Mischung von Kalk mit Puzzolane oder dergl. oder sei es gebrannter Mergel, ausser dem freien Kalke fast nur kalkarme Silicate, besonders kieselsaure Thonerde und freie Kieselsäure. Nach dem Anmachen mit Wasser tritt der Kalk mit der Kieselsäure oder dem Silicate unter Aufnahme von chemisch gebundenem Wasser zu einer erhärtenden, dem Zeolith verwandten Verbindung zusammen. Nachdem 1849 durch PETTENKOFER die Fuchs'sche Theorie auch auf den Portlandcäment angewendet war, versuchte WINKLER zu zeigen, dass sich zwar das Erhärten des römischen Cäments, der Fuchs'schen Theorie entsprechend, aus einem Zusammentritt des Kalkes mit dem durch das Brennen aufgeschlossenen Thone unter Aufnahme von chemisch gebundenem Wasser erkläre, dass dagegen das Erhärten des Portlandcäments einem fast entgegengesetzten Processe, nämlich einem Austritte der beim Brennen entstandenen Verbindung zuzuschreiben sei, nach welchem Austritte erst die Silicate mit Wasser zu erhärtenden Verbindungen zusammentreten, während zugleich der ausgetretene Kalk, mit Wasser zu einem krystallinischen Kalkhydrate verbunden, zum Erhärten des Ganzen beitrage. FEICHTINGER bekämpft die Winkler'schen Ansichten und sucht durch Versuche zu zeigen, dass im Portlandcämente in der That freier Kalk einerseits und kalkarme Silicate andererseits vorhanden sind, die, der Fuchs'schen Ansicht entsprechend, sich zu erhärtenden Verbindungen unter Aufnahme von Hydratwasser vereinigen. FREMY, welchem als Franzosen die Arbeiten deutscher Chemiker natürlich eine terra incognita sind, nimmt zwar, gleichwie FUCHS, an, dass der freie Kalk, nachdem er sich mit Wasser zu Hydrat verbunden hat, mit dem Thonerdekalksilicate und dem Kalksilicate, die sich im Cämente befinden und die Rolle der Puzzolane übernehmen, zusammentrete, aber es finde sich nach ihm im Portlandcämente auch noch eine Verbindung von Kalk mit Thonerde, thonsaurem Kalk oder Kalkaluminat, welches ebenfalls mit Wasser eine erhärtende Verbindung eingehe. Auch HELD nimmt im Portlandcämente ein Kalkaluminat als erwiesen an, weil nach seinen Beobachtungen in stärkerer Glühhitze, wie sie ja beim Brennen des Cäments zur Anwendung kommt, die Verwandtschaft des Kalkes zur Thonerde, welch letztere hier die Rolle einer Säure übernimmt, grösser sei, als zur Kieselsäure. Wird daher ein Gemenge von Kalk und Thon scharf gebrannt, so trete zunächst der Kalk mit der Thonerde zusammen und die hierbei aus dem Thone abgeschiedene Kieselsäure vereinige sich nun ebenfalls mit Kalk zu einem Silicate; bei Zutritt von Wasser zerfalle dieses letztere in freien Kalk und ein Doppelsilicat, welches unter Aufnahme von Wasser erhärte. Dieses Silicat hat nach HELD die Formel $(3CaO, SiO_3 + 3aq) + (2CaO, SiO_3 + 2aq)$. Der Verf. schlägt dafür den Namen *Held'sches Silicat* vor. Es spielt beim Erhärtungsprocesse des Portlandcäments die Hauptrolle, und aus ihm nebst Thonerdekalk, Thonerdemagnesia, Eisenoxydkalk, etwas kohlensaurem Kalke und kohlensauren Alkalièn besteht der frisch erhärtete Cäment, in welchem aber, entgegengesetzt der Fremy'schen Annahme, die verschiedenen Elemente zum Erhärten nichts beitragen, vielmehr als nutzloser, ja schädlicher Ballast zu betrachten sind. Nach HELD soll die amorphe Kieselerde, z. B. Feuerstein oder Opal, in höchst fein vertheiltem Zustande mit Kalk gebrannt, ohne alle Thonerde einen Cäment geben, der an Härte mit jedem anderen concurriren könne.* Dass sich aber Thon so vorzüglich eigne, schreibt er allein dem Kieselgehalte desselben zu, welch letzterer in dem unendlich fein zertheilten und aufgeschlossenen Zustande, wie ihn der Thon hergebe, durch Brennen mit Kalk sich unter gleichzeitiger Bildung von thonsaurem Kalke mit Kalk vereinige. Nach HELD müssen gebrannte Cämente 5—7 Aequ. Kalk und auf 1 Aequ. aufgeschlossener Kieselsäure enthalten; da aber die Kieselsäure in der Glühhitze nicht mehr als 3 Aequ. Kalk binden könne, so treten die übrigen 2—4 Aequ. Kalk mit Thonerde und dem etwa vorhandenen Eisenoxyde in Verbindung, während auch wohl ein kleinerer Theil des Kalkes in freiem unverbundenen Zustande verbleibe.

Der Erhärtungsprocess besteht nun, wie schon erwähnt, darin, dass der kieselsaure Kalk des Cäments $(3CaO, 1SiO_3)$ durch Einwirkung des Wassers sich zersetzt und unter Ausscheidung von $^1/_2$ Aequ. Kalk jene Verbindung von $^1/_2$ und $^1/_3$ kieselsaurem Kalke und Wasser, das *Held'sche Silicat*, erzeugt. Die Erhärtung desselben soll nun aber nur bei Gegenwart einer alkalischen Umgebung (in einem alkalischen Medium) stattfinden, und als solches dient theils der ausgeschiedene,

---

* HEEREN bemerkt hierzu, dass er nach anderen in HELD's Arbeiten vorhandenen Aeusserungen bezweifle, dass dieser auf solchem Wege wirklich einen sehr harten Cäment dargestellt habe; jedenfalls läge hier ein Hauptprüfstein der Held'schen Theorie vor, der wohl einer ausführlicheren Würdigung als der nur kurzen beiläufigen Erwähnung bedurft hätte.

theils der schon im Cämente vorhanden gewesene, endlich auch der durch Zerfallen von basischthonsaurem Kalke frei gewordene Kalk. — Man sieht, dass die *Held'sche* Erhärtungstheorie der *Winkler'schen* zur Bestätigung dient, da auch sie eine Ausstossung von Kalk aus den vorhandenen Verbindungen annimmt; sie unterscheidet sich aber von den vorangegangenen Theorien wesentlich dadurch, dass sie nur kieselsauren Kalk, nicht andere Silicate als erhärtenden Körper annimmt. *(Mitthlgn. d. Gewerbever. f. Hannover 1869. 259.)*

Ueber schleimsaures und zuckersaures Anilin und deren Derivate,

von

Max Köttnitz

Zur Darstellung des *schleimsauren* Anilins übergiesst man ungefähr 200 Grm. reine Schleimsäure mit 500 C.-C. Wasser, erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden und setzt dann während des Siedens so lange Anilin in kleinen Portionen zu, bis die Lösung klar erscheint. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten das Salz in Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Das reine Salz ist weiss, krystallinisch, dem schleimsauren Ammoniak äusserlich ähnlich. Es ist schwer in kaltem Wasser löslich, leichter in heissem, unlöslich in Alkohol und Aether. Es scheint Krystallwasser zu enthalten. Eine Stickstoffbestimmung ergab 6,3 p. c. N statt 7,0 p. c., die das neutrale wasserfreie Salz fordert. beim Erhitzen auf 120° verliert es Wasser und Anilin und geht wahrscheinlich in Schleimsäure, Anilid oder Anil über.

Unterwirft man schleimsaures Anilin der trockenen Destillation, so entwickelt sich massenhaft Kohlensäure, gleichzeitig geht neben Wasser ein in der Vorlage flüssig bleibendes Oel über, dann folgt ein zweites Oel, das in der Vorlage zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. In der Retorte bleibt ein schwarzer kohliger Rückstand zurück. Das Destillationsproduct wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, worin sich das flüchtige Oel auflöst. Die Lösung wird von dem in verdünnter Salzsäure unlöslichen festen Körper abfiltrirt und mit Platinchlorid gefällt. Die Analyse dieses Platinniederschlages ergab, dass das Oel Anilin war. Der in Salzsäure unlösliche feste Körper schmilzt bereits bei 60—62° und löst sich mit der grössten Leichtigkeit in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Eine Stickstoffbestimmung ergab 9,4 p. c. Stickstoff. Nach der Art der Entstehung dieses Körpers und nach den dabei entstehenden Nebenproducten bin ich geneigt, denselben für das dem Carbopyrrolamid entsprechende *Carbopyrrolanilid*, $\mathrm{C_{14}H_{14}ON_2}$, zu halten. Die Formel des letzteren verlangt allerdings 10,7 p. c. N. Diese Differenz zwischen dem verlangten und gefundenen Stickstoffgehalte rührt indessen unzweifelhaft daher, dass bei der Analyse wegen der ungenügenden Länge des Verbrennungsrohres ein kleiner Theil der Substanz in die Vorlage unzersetzt überdestillirt war und sich dort in der ursprünglichen Form abgesetzt hatte. — Bei der Darstellung erhält man ungefähr 25 p. c. vom Gewichte des angewandten schleimsauren Anilins an dem fraglichen Körper. Es scheint mir indess möglich, diese Ausbeute bei sorgfältigerem Verfahren zu steigern.

Das *zuckersaure Anilin* erhält man, indem man eine wässrige Lösung von Zuckersäure mit Anilin sättigt und dann auf dem Wasserbade eindampft. Man erhält hierbei das Salz als eine syrupartige zerfliessliche Masse, die bis jetzt noch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Unterwirft man zuckersaures Anilin der trockenen Destillation, so geht ebenfalls ein in der Vorlage krystallinisch erstarrendes Oel über, das, aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen weissen Blättchen erhalten wird. Mit der weiteren Untersuchung dieser Körper bin ich gegenwärtig beschäftigt. Es steht übrigens zu erwarten, dass das Toluidin analoge Producte liefern wird.

Kleine Mittheilungen.

Ueber Vorkommen und Bildung von krystallinischem Sylvin und krystallisirtem Kainit im Steinsalzwerke zu Stassfurt, giebt A. FRANK eine Notiz. Die *Sylvinkrystalle* kommen theils als Oktaëder, theils als Hexaëder mit oktaëdrischer Combination vor; das ebendort gefundene Steinsalz tritt stets in reiner Würfelform auf. Der *Kainit* tritt in Drusen von zwei und eingliedrigen Krystallen auf, und ist nach der Formel $KOSO_3 + MgOSO_3 + MgCl + 6\,HO$ zusammengesetzt. Diese beiden Salze, ebenso wie das in Würfeln auftretende Steinsalz, sieht Verf. als secundäre Bildungen an. Die ursprünglich vorhandenen Mineralien sind durch eindringende Tagewasser zersetzt, resp. umgebildet.

Der Kieserit ($MgOSO_3 + HO$) ist in krystallisirtes Bittersalz ($MgOSO_3 + 7\,HO$) übergegangen. Ein Theil der schwefelsauren Magnesia hat sich mit KCl umgesetzt, wodurch die Bildung des krystallisirten Kainits herbeigeführt war.

$$\left.\begin{matrix} 2\,MgOSO_3 \\ KCl \\ + aq \end{matrix}\right\} KOSO_3 + MgOSO_3 + MgCl + aq.$$

Ein anderer Theil der $MgOSO_3$ hat sich mit dem CaCl des Tachhydrits umgesetzt, und findet sich an dieser Stelle eine Menge schlammigen Gypses. Der Kainit kommt hier zum ersten Male krystallisirt vor. Bezüglich der demselben zu gebenden Formel neigt sich Verf. der Ansicht zu, den Kainit aufzufassen als eine schwefelsaure Magnesia, in welcher 2 Aeq. Krystallwasser durch MgCl und $KOSO_3$ vertreten sind. Es ergiebt sich dann die folgende Reihe:

Krystallisirte schwefelsaure Magnesia	$MgOSO_3 + 7\,HO$
Schwefelsaure Kali-Magnesia	$MgOSO_3 + \left\{\begin{matrix} KOSO_3 \\ 6\,HO \end{matrix}\right.$
Kainit	$MgOSO_3 + \left\{\begin{matrix} KOSO_3 \\ MgCl \\ 5\,HO \end{matrix}\right.$

(Landwirthschaftl. Versuchsstationen 1868.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 10 **Chemisches Central-Blatt.** 9. März 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

* L. Troost und P. Hautefeuille haben gefunden, dass bei der *Einwirkung von Siliciumchlorid auf* das 140fache Gewicht *Wasser* 40825 *Wärmeeinheiten* frei werden. Im Mittel mehrerer übereinstimmender Beobachtungen ergab sich die Wärme, welche sich bei der *Verbindung von* 1 Grm *amorphem Silicium* mit Chlor *zu Siliciumchlorid* entwickelt, zu 5630 Einheiten. Aus diesen Daten berechnen Verff. die Wärme, welche bei der *Oxydation von 1 Grm. amorphem Silicium zu wasserfreier Kieselsäure* frei wird, auf 7830 Einheiten. Bei der *Umwandlung von* 1 Grm. *amorphen Siliciums in krystallisirtes* werden, nach indirecten Bestimmungen, 290 Wärmeeinheiten frei. Das geschmolzene Silicium, das dieselbe Dichtigkeit besitzt wie das krystallisirte, und nach H. Ste-Claire Deville und Wöhler beim Erstarren krystallisirt, unterscheidet sich in dieser Hinsicht nicht vom krystallisirten. Bei der Oxydation gleicher Gewichte Bor, Kohlenstoff (zu Kohlensäure) und Silicium nimmt die Wärmebildung dieser Elemente in der angeführten Reihenfolge ab, bei der Oxydation gleicher Aeq. dagegen zu. Ein Aeq. Silicium entwickelt bei der Oxydation über zweimal soviel Wärme, als der Kohlenstoff (bei der Bildung von Kohlensäure). Wird der Kohlenstoff nur in Kohlenoxyd verwandelt, so bildet sich etwa nur $1/_3$ soviel Wärme, als bei der Oxydation des gleichen Gewichts Silicium zu Kohlensäure. An diese Thatsache knüpfen Verff. noch Bemerkungen über die Bedeutung dieser Erscheinungen für gewisse metallurgische Processe *(C. r. LXX. 252.)* — * Im Anschlusse an die vorstehenden Mittheilungen giebt H. Sainte-Claire Deville eine Erklärung des Funkensprühens beim Frischen des Eisens; das geschmolzene Metall löst Kohlenoxyd, das aus den kälteren Theilen unter Aufbrausen und Umherschleudern glühender Metalltröpfchen entweicht. *(C. r. LXX. 256. 287.)*

* Schweikert, H., Tabelle über die *spec. Gewichte* von Mischungen *des Glycerins* mit Wasser (bis 50 p. c.) *(Polyt. C.-Bl. 1870. 287.)*

In kleinen Mengen kann man sich nach Berthelot *Chlorkohlenoxyd darstellen*, wenn man von zwei gleich grossen Flaschen die eine mit Chlor, die andere mit Kohlenoxyd füllt, sie mit den Mündungen einige Augenblicke übereinander stellt, bis sich die Gase gleichmässig gemischt haben und sie verschlossen einige Tage stehen lässt; beim Oeffnen über Quecksilber füllt dieses die Flaschen etwa zur Hälfte: $C_2O_2 + Cl_2 = C_2O_2Cl_2$. Das Kohlenoxyd *löst sich* sehr leicht in Benzol, in Eisessig und den meisten flüssigen Kohlenwasserstoffen und kann durch Kochen wieder ausgetrieben werden; es ist aber dann nicht rein; im Lösungsmittel enthaltene Spuren Wasser bedingen die Bildung von Salzsäure und Kohlensäure und das Gas enthält Dämpfe der organischen Substanz. Kaltes Wasser löst 1 bis höchstens 2 Vol. und zersetzt es nur sehr langsam. Absoluter Alkohol verwandelt es sofort in Chlorkohlensäureäther, Kali und Ammoniak absorbiren es augenblicklich; in Berührung mit schwach befeuchtetem doppeltkohlensauren Kali verdreifacht es sein Vol.: $C_2O_2Cl_2$ +

$2(C_2O_4.KO.HO) = 3C_2O_4 + 2KCl + H_2O_2$, was bei keinem anderen Gase der Fall ist. *(Bull. Soc. chim. [2.] XIII. 14.)* — * Berthelot hat nach Wilm und Wischin dargestelltes und durch Schütteln mit Quecksilber vom Chlor befreites, aber noch 10—20 p. c. Kohlenoxyd enthaltendes *Chlorkohlenoxyd* bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten oder directen Sonnenlichte, bei 100°, 200° und selbst in Dunkelrothgluth, bei Gegenwart oder Abwesenheit von Platinschwamm *auf Sumpfgas, Aethylen, Acetylen* und *Benzol* einwirken lassen, ohne dass eine Reaction wahrgenommen werden konnte. Auch nach Zusatz von etwas Chlor zu dem Chlorkohlenoxyde wirkte esweder auf Benzol noch auf Aethylen oder Sumpfgas. Wurde ein Gemenge von Kohlenoxyd und Chlor nach gleichen Vol. mit Benzol dem zerstreuten oder directen Sonnenlichte ausgesetzt, so entstand krystallisirtes Chlorbenzol, $C_{12}H_6Cl_6$, und Chlorkohlenoxyd, aber keine Spur Benzoylchlorid; Sumpfgas lieferte unter denselben Verhältnissen kein Chloracetyl; wurde das Gemenge von Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlichte in siedendes Benzol geleitet, so entstanden verschiedene chlorhaltige Abkömmlinge des Benzols sowie Chlorkohlenoxyd, aber keine Spur Chlorbenzoyl. Bei genauer Wiederholung der Versuche von Harnitz wurde kein Benzoylchlorür erhalten, auch nicht, als dem Benzol, durch welches das Gemenge von Chlorkohlenoxyd, Chlor und Kohlenoxyd geleitet wurde, etwas Jod zugesetzt war. *(Bull. X. 9.)* — Für die *Analyse eines Chlorkohlenoxyd enthaltenden Gasgemenges* giebt Berthelot folgende Vorschriften. Wenn es aus Chlor, Chlorkohlenoxyd, Kohlenoxyd, Sauerstoff und Stickstoff besteht, nimmt man das Chlor durch Schütteln mit Quecksilber weg, das Oxychlorür mit Kali, den Sauerstoff mit pyrogallussaurem Kali, das Kohlenoxyd mit Kupferchlorür. Besteht es aus Chlorkohlenoxyd, Chlor, Salzsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Stickstoff, so schüttelt man erst mit Quecksilber, setzt dann einen einzigen Tropfen Wasser zu, um die Salzsäure zu lösen, dann einen Tropfen absoluten Alkohol, um das Oxychlorür in den entsprechenden Aether zu verwandeln, entfernt den Alkoholdampf durch einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, die Kohlensäure durch einen Tropfen conc. Kalilauge, absorbirt den Sauerstoff durch pyrogallussaures Kali, den Kohlenwasserstoff durch Brom, das Kohlenoxyd durch Kupferchlorür und macht dann noch, wenn nöthig, die eudiometrische Analyse. *(Bull. X. 15.)*

* Leitet man trockenes Acetylen unter Abkühlen in Antimonchlorid, so bildet sich nach Berthelot und Jungfleisch eine Verbindung des *Acetylens mit Antimonchlorid*, $C_4H_2SbCl_5$, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit in grossen Krystallen abscheidet; wird diese Verbindung für sich erhitzt, so zerfällt sie in Antimonchlorür und $C_4H_2Cl_2$; beim Erhitzen mit Antimonchlorid dagegen giebt sie $C_4H_2Cl_4$. Beide Producte sind flüssig; das *Acetylenchlorür* siedet bei 55°, wird bei 180° durch Wasser in Salzsäure und condensirte Producte, beim Erhitzen für sich bei 300° in Salzsäure und Kohle zersetzt. Das *Acetylenchlorid* siedet bei 147°, entwickelt bei 180° mit Wasser langsam Salzsäure, in einer Chloratmosphäre Kohlenstoffsesquichlorid, C_4Cl_6, und bei mässiger Einwirkung von alkoholischer Kalilösung *Chloracetylenchlorür*, $C_4HCl.Cl_2$, eine bei 88° siedende Flüssigkeit; bei weiterer Einwirkung der Kalilösung konnte kein *Dichloracetylen*, C_4Cl_2, erhalten werden. Das Acetylenchlorid giebt bei 15stündigem Erhitzen auf 330° Salzsäure und Chloracetylenchlorür, bei längerem Erhitzen statt Dichloracetylen sein Isomeres, das Julin'sche Chlorid $C_{12}Cl_6$, und wird in dieses vollständig verwandelt durch 100stündiges Erhitzen auf 360°. *(Bull. Soc. chim. XIII. 16.)* — * Erhitzt man das Acetylenchlorür entweder mit wässriger Kalilösung auf 230° oder mit alkoholischer Kalilösung auf 100°, so entsteht nach Berthelot viel Essigsäure; das Acetylenchlorid dagegen giebt beim Erhitzen mit alkohol. Kalilösung auf 100° Glykolsäure, mit Kalilauge auf 230° Oxalsäure. *(Bull. a. a. O. 23.)* — * Berthelot hat durch *Oxydation des Acetylens* mit freiem Sauerstoffe oder mit Chromsäure *Essigsäure*, durch Oxydation des *Allylens Propionsäure* und eine Substanz erhalten, die *eine neutrale Flüssigkeit* bildet und dem Aceton sehr ähnlich ist, sich aber sowohl von diesem, als auch vom Akrolein unterscheidet; sie ist vielleicht eine zwischen dem Allylen C_6H_4 und der Propionsäure, $C_6H_6O_4$ stehende Verbindung $C_6H_6O_2$, welche dem Kohlenoxyd homolog wäre und den Typus einer neuen Classe sauerstoffhaltiger, den Acetonen und namentlich dem Kampher ähnlicher Verbindungen darstellte. Die durch Chromsäure bewirkten Oxydationen sind viel mässiger, als die durch doppeltchromsaures Kali und Schwefelsäure bewirkten. *Propylen* wird durch die Chromsäure in Propionsäure (ausser Aceton und Essigsäure) übergeführt, *Aceton* in Essigsäure, Kohle (mit Chlor behandelte Reisskohle) in Oxalsäure. *(C. r. LXX. 256.)*

* Rieckher, Darstellung und Prüfung des Chloralhydrats. *(N. Jahrb. f. Pharm., XXXIII. 11.)*

R. D. Silva hat durch Erhitzen von Isopropyljodür und Phenolnatrium auf 110—120° den *Phenol-Isopropyläther*, $C_6H_5(CH_3.CH.CH_3)O$, dargestellt; farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, Siedep. 176° (762 Mm.), Dichte bei 0° 0,958, bei 12,5° 0,947, Refractionsindex für gelbes Licht 1,5124, Dampfdichte gef. 5,00 (ber. 4,73). Beim Lösen in conc. Schwefelsäure giebt der Aether eine Sulphosäure. Wird der Aether in der Kälte mit 1 Mol. Brom behandelt, so entsteht *Monobrom-Phenol-Isopropyläther*, $C_6H_4Br(CH_3.CH.CH_3)O$, eine zähe

farblose Flüssigkeit, von 236° Siedep.; Dichte bei 0° 1,981, bei 12,5° 1,975; Brechungsindex für gelbes Licht 1,553. Die Absorption der dunkeln Wärmestrahlen vom Index n = 1,4292 betrug beim Phenol-Isopropyläther 0,57, beim Monobromderivate 0,62. Mit überschüssigem Brom gab der Aether wahrscheinlich *Tribrom-Phenol-Isopropyläther*, der sich indess durch Einwirkung des gebildeten Bromwasserstoffs in Brom-Isopropyl und Tribromphenol (das nachgewiesen wurde) spaltete. Mittels des Tribromphenols hat Verf. Tribromphenol-Isopropyläther dargestellt, den er später beschreiben wird. *(Bull. Soc. chim. XIII. 27.)*

* Durch Erhitzen des *Valeraldehyds*, $C_5H_{10}O$, auf 240° hat J. Riban, wie Borodine, ein bei 190—195° siedendes, sich an der Luft leicht oxydirendes Condensationsproduct, $C_{10}H_{18}O$, gewonnen. *(Bull. Soc. chim. XIII. 24.)*

Pernod gewinnt die bei der Darstellung von Garancin aus Krapp abfallende *Oxalsäure*, indem er die zurückbleibenden Wässer mit Aetzkalk fällt, das Kalkoxalat mit Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat in Bleigefässen abdampft und die Säure umkrystallisirt. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 78.)*

* Bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf Milchzucker ($C_6H_{10}O_5$) und Behandeln des Products mit Silberoxyd erhielten Hlasiwetz u. Barth eine Säure $C_6H_{10}O_6$, Isodiglykoläthylensäure (Lactonsäure, Kekulé). Die analogen Producte aus Trauben- und Rohrzucker wurden durch den entstehenden Bromwasserstoff weiter zersetzt. Habermann hat nun, wie Hlasiwetz berichtet, unter Anwendung von Chlor aus *dem Traubenzucker die Säure* $C_6H_{12}O_7$ erhalten, die zwar amorph ist, aber einige gut krystallisirende Verbindungen giebt. Nach Hlasiwetz scheint diese Behandlungsweise zuckerartiger oder überhaupt mehratomiger Alkohole eine zuverlässige Methode zu sein, Säuren dieser Art zu erzeugen, die ihrer Constitution nach als eine besondere Classe von Säuren aufzufassen sein dürften. *(Wiener Anz. 1870. 40.)*

* Berthelot hat Untersuchungen über die *Einwirkung des Kalihydrats auf die Schwefelsäureabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe* angestellt. Das *hydräthylschwefelsaure* Natron (*äthylschwefligsaure* Natron, Strecker) $C_4H_5NaS_2O_6$, spaltet sich in reines Aethylen und schwefligsaures Salz. *Formenschwefelsaures* Natron, $C_2H_3NaS_2O_6$, giebt mit überschüssigem Kali nur Wasserstoff neben kohlensaurem und schwefligsaurem Salze, mit weniger Kalihydrat Methylmercaptan, aber kein Methylen, das auch bei vielen anderen Versuchen nicht erhalten werden konnte, so dass Verf an der Existenz des Methylens überhaupt zweifelt. *Hydräthyldischwefelsaures* Natron (*disulphäthylensaures* Natron, Strecker), $C_4H_4Na_2.2S_2O_6$, liefert Acetylen, und zugleich in Folge tiefer greifender Zersetzung viel Wasserstoff, kohlensaures Salz und eine Spur Phenol, *Aethylenschwefelsäure (Isäthionsäure)*, $C_4H_4(H_2O_2)S_2O_6$, Acetylen und Sulphit neben Wasserstoff und einer Spur Phenol; *Acetylenschwefelsäure*, $C_4H_2(H_2O_2)(H_2O_2)S_2O_6$ (?) Kohle, Wasserstoff, Carbonat, viel Phenol und selbst Benzol. Diese Condensation des Acetylens hatte erst statt bei der Einwirkung des Kalihydrats, und nicht schon bei der Bildung der Säure bei der Absorption des Acetylens durch rauchende Schwefelsäure; denn benzolschwefelsaure Salze gaben beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 280° Benzol oder Hexylenwasserstoff, während von diesen Producten bei derselben Behandlung des acetylenschwefelsauren Baryts keine Spur erhalten wurde. *(Bull. Soc. chim. XIII. 19.)*

* Henry, L., Ueber die ätherartigen Abkömmlinge der mehratomigen Säuren und Alkohole. *(L'Inst.* XXXVIII. *55; vergl C.-Bl. 1870. 3 u. 19.)*

* J. Löwe hat untersucht, ob die *Benzoësäure in der Benzoë* als solche enthalten ist, und gefunden, dass dies allerdings für einen Theil der Fall, ein anderer sich aber erst bei der Sublimation des Harzes, jedoch ohne Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs bildet. Verf. beschreibt ausserdem eine verbesserte Methode der Benzoësäuresublimation. *(Journ. pr. Ch. CVIII. 257.)*

Das durch Behandeln von Pikrinsäure mit Phosphorchlorid entstehende *Chlortrinitrobenzol* schmilzt nach C. Clemm bei 83°, wird, im Widerspruche mit Pisani's Angabe, selbst durch kochendes Wasser nicht zersetzt, aber durch siedende Sodalösung in Pikrinsäure und Salzsäure verwandelt; Ammoniak giebt mit demselben *Trinitranilin* (Schmelzp. 180°), Anilin *Trinitrodiphenylamin* (Schmelzp 175°), *Rhodankalium* in alkoholischer Lösung den Körper $C_{14}H_{11}N_6SO_{12}$. *Chlordinitrobenzol* wurde sowohl aus Dinitrophenol als aus Chlorbenzol dargestellt; beide Producte scheinen identisch zu sein (Schmelzp. 48—50°); beide, sowie das von Kekulé aus Brombenzol dargestellte Bromdinitrobenzol liefern beim Behandeln mit Alkalien ein und dasselbe *Dinitrophenol.* Auch *Dinitranilin* wurde aus Bromdinitrobenzol und Chlordinitrobenzol dargestellt; beide Producte sind identisch (Schmelzp. 175°). Bromdinitrobenzol und Anilin gaben Dinitrodiphenylamin (Schmelzp. 153°). *(J. pr. Ch. CVIII. 319; Ber. ch. Ges. III 126.)*

* A. Rosenstiehl hat die Ursache aufgefunden, warum sich bei der Behandlung von Toluol (aus Steinkohlentheer) mit Salpetersäure immer beide *isomere Nitrotoluole* gleichzeitig bilden, und zwar in bestimmten Grenzen (auf 2 Th. α-Nitrotoluol 1 Th. β-Nitrotoluol

oder umgekehrt). Es entsteht um so mehr α-Nitrotoluol (krystallisirtes), je mehr sich die angewandte Salpetersäure der Zusammensetzung NO_3H, dagegen um so mehr β-Nitrotoluol (flüssiges), je mehr sich die übrig bleibende Salpetersäure der Zusammensetzung $(NO_3H)_2 . 3H_2O$ nähert. Von der Säure $(NO_3H)_2 3H_2O$ wird das Toluol nicht mehr angegriffen. Verf. formulirt diese Thatsache näher und leitet aus ihr die Folgerung ab, dass die Bildung des α-Bromtoluols unabhängig von der des β-Bromtoluols sein muss, wie in der That der Fall, und dass, wenn ein drittes Isomeres des Nitrotoluols wirklich existenzfähig ist, dasselbe nicht bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Toluol entstehen kann. *(C. r. LXX. 260.)*

* E. Grimaux beschreibt das *Salicylonitril*, das er durch Erhitzen des Salicylamids auf 270—300° erhalten hat, sowie ein Polymeres desselben. Durch Erhitzen von Methylsalicylsäure-Methyläther mit wässrigem Ammoniak auf 150° erhielt er *Methylsalicylamid*, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CONH_2\\OCH_3\end{matrix}\right.$, das beim Erhitzen auf 180° kein dem Salicylonitril entsprechendes Product gab. *(Bull. Soc. chim. XIII. 25.)*

* Rathke, B., Die allotropen Modificationen des *Selens* und ihr Verhältniss zu denen des Schwefels; Schwefelselen. *(J. pr. Ch. CVIII. 235.)*

* H. Struve ist zu der Ansicht gelangt, dass sich mit dem Ozon und dem salpetrigsauren Ammoniak gleichzeitig auch *Wasserstoffsuperoxyd in der Luft* bildet. Die Färbung des Ozonpapieres in der Luft wird von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd zusammen hervorgerufen. Wasserstoffsuperoxyd zersetzt Jodkaliumlösung nicht unter Ausscheidung von Jod, wohl aber von freiem Jodwasserstoffe, der aus dem Jodkalium durch Einwirkung von Kohlensäure unter Bildung von saurem kohlensauren Kali abgeschieden werden kann. Das sicherste Reagens zum Nachweise von Spuren Wasserstoffsuperoxyd ist das Bleioxyd (Bildung von Bleisuperoxyd). *(Ztschr. anal. Ch., VIII. 315.)*

Mohr macht darauf aufmerksam, dass bei der *Analyse von* Magneteisen enthaltendem (spanischem) *Braunsteine* die Methode von Fresenius und Will den Gehalt von Braunstein genau angiebt, die Eisenmethode (Iron test) dagegen nicht. Da nun aber bei Zusatz von Salzsäure das Magneteisen (Fe_3O_4) durch den Sauerstoff des Mangansuperoxyds (MnO_2) oxydirt wird, so hat die blosse Bestimmung des Gehalts an Mangansuperoxyd in diesem Falle für den Fabrikanten keinen Werth. Die sichersten Resultate erhält man aber, wenn man den Braunstein mit Salzsäure destillirt, das Destillat in Jodkalium auffängt und das Jod mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron titrirt. *(Ztschr anal. Ch., VIII. 314.)*

In einer 7 Kgrm. schweren Silbermasse, die durch Destillation von Silberamalgam erhalten worden war und als Verunreinigung nur Kupfer enthielt, hatten sich in Höhlungen morgenrothe Kryställchen, nach H. C. Hahn, von Ag_2Cu_6 abgeschieden (gef. 70,65 p. c. Ag, ber. 69,4). *(Berg- u. Hüttenm. Ztg., XXIX. 65.)*

Bei der *Destillation von Goldamalgam* nahm H. C. Hahn die *Entwickelung von Kohlenwasserstoffen* wahr, deren Ursprung er aus dem Quecksilber beigemengten Fette ableitet. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg., XXIX. 66.)*

* Nach H. C Hahn wird vom *Cyankalium* nicht blos *Schwefelkupfer*, sondern auch Schwefelgold, Schwefelsilber, Schwefelzinn und Schwefeleisen *gelöst*. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg., XXIX. 66.)*

Zerenner, C., Amphigene Pseudomorphose (Bleiglanz und Pyrit mit einem Mantel von Arsenkies).

* Jannettaz, E., Abhängigkeit der Krystallform der Alaune von den Lösungsmitteln, aus welchen sie krystallisiren. *(Bull. Soc. chim., 2. sér. XIII. 3.)*

Lang hat an 13 Substanzen grösstentheils organischen Ursprungs theils die Krystallform, theils die Lage der optischen Elasticitätsaxen bestimmt; u. a. ergab sich, dass das *überchlorsaure Kali*, $KClO_4$, *mit dem Bleivitriol*, $PbSO_4$, isomorph ist. *(Wiener Anz. 1870. 41.)*

A. Béchamp und A. Estor glauben, dass die Blutkörperchen Haufwerke von Mykrozymen sind; sie glauben beobachtet zu haben, dass sich die Blutkörperchen in Mikrozymen auflösen und diese sich zu Körnchenreihen, Bakterien u. s. w., ja endlich zu Zellen umwandeln, welche den farblosen Blutkörperchen sehr ähnlich sind. *(C. r. LXX. 265.)*

A. Paquet empfiehlt das *Thymol* als vorzügliches Desinfectionsmittel (in der ärztlichen Praxis). *(Bull. de Thérap.; Pol. C.-Bl. 1870. 288.)*

* An Stelle des myronsauren Kaliums ($C_{10}H_{18}NS_2KO_{10}$) im schwarzen Senfe hat H. Will jetzt im *weissen Senfe* eine analoge Verbindung aufgefunden, das *Sinalbin*, $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$, das in ähnlicher Weise, wie das myronsaure Kalium, in Zucker, *Schwefelcyan-Akrinyl*, C_8H_7NOS, und saures schwefelsaures *Sinapin*, $SO_4(C_{16}H_{24}NO_5)H$, zerfällt. Das Schwefelcyanakrinyl liefert, wenn es vom Schwefel befreit und mit Alkali behandelt wird, Ammoniak und das Salz einer Säure $C_8H_8O_3$, welches bei 136° schmilzt und mit keiner der Säuren gleicher Formel identisch ist. *(Wiener Anz. 1870. 33.)*

Die *Kleberzellen* in braunen Weizenkörnern, die bisher allgemein als eiweisshaltig betrachtet wurden, geben nach S. L. Schenk die Millon'sche Reaction nicht, während sie

im übrigen Korne auftritt. Bei künstlicher Verdauung oder bei Behandlung mit Salzsäure verschiedener Concentration werden diese Kleberzellen nicht aufgelöst. Mit Alkohol, Aether, conc. Schwefelsäure und conc. Kalilauge behandelte Querschnitte zeigen keine Veränderung, die auf die chemische Beschaffenheit der sog. Kleberzellen zu schliessen berechtigen würden. SCHENK bestreitet daher, dass der Inhalt der sog. Kleberzellen aus Kleber (Eiweiss) besteht. *(Wiener Anz. 1870. 41.)*

Von suspendirten organischen Substanzen und Thon *getrübtes Wasser*, das erst bei mehrtägigem Stehen, und selbst auch dann nicht immer klar wird (Maaswasser), *klärt* GUNNING durch Zusatz von Eisenchlorid (0,032 Grm. auf 1 Liter) und entfernt das überschüssige Eisenchlorid durch kohlensaures Natron (0,085 Grm. auf 1 Liter). Diese Methode der Reinigung des Wassers ist in vielen Orten Hollands eingeführt. *(Pol. C.-Bl 1870. 267.)*

Zur *Verseifung von Fetten* behandeln BASTEL und LALON die Fette nicht mit Schwefelsäure, sondern erhitzen 100 Th. Fett mit 4—6 Th. Salpeterschwefelsäure auf 90—100° gerade nur solange, als zur Verseifung durchaus nothwendig ist, und erhitzen dann durch Dampf bis zur vollständigen Abscheidung des Glycerins. Anwendung von Schwefelsäure allein liefert dunkel gefärbte Oele. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 78.)*

* H. C. HAHN beschreibt ein Verfahren zur *Darstellung* von eisenfreier *Thonerdebeize aus Kryolith*. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 67.)*

Bei der *Bereitung von Blanc fixe* aus in Salzsäure gelöstem Witherit erhielt H. C. HAHN das beste Product, wenn die Lösung 10 p. c. BaCl enthielt, entsprechend 3,5 p. c. HCl und und 11,2 p. c. trockenem Blanc fixe.

* PEMBERTON stellt *schwefelsaure Thonerde* dar, indem er Thonerdehydrat (aus Kryolith etc.) mit Schwefelsäure und Wasser in dem Atomverhältnisse mischt, welches der Formel $Al_2O_3, 3\,SO_3 + 18HO$ entspricht, wobei man eher einen kleinen Ueberschuss von Thonerde und Wasser nimmt. Die geeignetsten Verhältnisse sind 150 Kgrm. feuchtes Thonerdehydrat (= 38 p. c. reines Hydrat) und 200 Kgrm. Schwefelsäure von 58° B.; Ausbeute 325 bis 340 Kgrm. Durch die eintretende lebhafte Reaction verdampft ein beträchtlicher Theil des Wassers, und nach einigen Minuten ist die Mischung in eine feste, weisse, poröse, in Wasser leicht und vollkommen lösliche Masse verwandelt, die sofort verpackt werden kann. *(Gén. industr. Août 1869. 90; Pol. C.-Bl. 1870. 280.)*

Nach dem Berichte von F. REDTENBACHER hat P. G. HAUENSCHILD Magnesia-Kalke vom Nordabhange des Todtengebirges in Oberösterreich untersucht, die einen vortrefflichen Wassermörtel geben, wenn sie bis auf nur 400° gebrannt werden, wobei nur die Magnesia, und nicht der Kalk, die Kohlensäure verliert. In Berührung mit Wasser geben sie zuerst Magnesiahydrat, später wieder Carbonat und werden dabei marmorhart. Dergleichen *Cämente* sind fast ausschliesslich nur in Nordamerika im Gebrauche (in Ostindien verwendet man sogar reines Magnesiahydrat), während bei uns meist nur solche hydraulische Substanzen im Gebrauche sind, deren Wirkung auf der Bildung eines wasserbeständigen Kalk-Thonerde-Silicats beruht, und zu denen sich Kalksteine mit 15—35 p. c. eines Thonerdesilicats eignen. Die von HAUENSCHILD untersuchten dolomitischen Kalksteine enthielten nur 5 p. c. Silicat. *(Wiener Anz. 1870. 38.)* — Einen *Cäment*, der härter werden soll als irgend ein anderer, stellt A. ALLAIN dar durch Brennen eines Gemisches von 2 Aeq. Kieselsäure, 1 kieselsaurer Thonerde, 9—10 kohlensaurem Kalke im Flammofen, Mahlen der Masse und nochmaliges Brennen mit 2—3 Aeq. kohlens. Baryt. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 80.)*

Ueber den Status nascendi,

von

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

In der Wissenschaft muss jeder Ausdruck, dessen man sich bedient, eine scharfe und unveränderliche Definition besitzen. Einer solchen Definition ist in der Chemie das Wort Zustand bedürftig. Unter *Zustand* eines Körpers muss man verstehen die Summe aller seiner Eigenschaften, darin inbegriffen seine Zusammensetzung und die Eigenschaft, durch die Analyse in einen oder mehrere bestimmte Körper zerlegt zu werden. Eine grosse Anzahl Körper können sich unter verschiedenen Zuständen zeigen, die man für jeden einzelnen Fall noch besonders definiren muss. Ein *einfacher* Körper ist nur durch die Verbindungen charakterisirt, die er einzugehen im Stande ist, und nicht mehr wie sonst durch gewisse specifische und unveränderliche Eigenschaften. Verf. erinnert hier an die Allotropie des Phosphors

und des Schwefels. Das Wort Zustand lässt sich, wenn es von den verschiedenen Formen eines *zusammengesetzten* Körpers gebraucht wird, z. B. isomerer Zustand, ebenso wie der allotrope Zustand durch die Summe der Eigenschaften des Körpers definiren. Was soll aber Zusand des Entstehens heissen? Kann man dieser Bezeichnung eine scharfe Definition geben, selbst wenn man sie nicht in dem heute gebräuchlichen unbestimmten Sinne auffasst? Entstehungszustand hiesse die Summe der Eigenschaften, welche ein einfacher oder zusammengesetzter Körper gerade in dem Augenblicke besitzt, wo er aus einer Verbindung frei wird. Man sieht aber sofort, dass diese Eigenschaften nothwendiger Weise unbekannt sein müssen; die Eigenschaften, welche dabei als bestehend angenommen werden, führen in die Erklärung einen Kreisschluss oder die Zwischenkunft einer unbekannten Ursache ein. In dem Augenblicke, in welchem ein Körper aus einer Verbindung austritt, ist er frei oder nicht frei; er kann aber nicht zu gleicher Zeit verbunden und nicht verbunden sein, einfach und zusammengesetzt, er kann nicht *nascent* sein. Man nimmt einen Status nascendi an, blos um der Substanz ein System willkürlich gewählter Eigenschaften zu ertheilen, mit Hülfe deren man Thatsachen erklären will, die aber darum um Nichts klarer werden. Verf. sucht nun durch Versuche und Ueberlegungen zu zeigen, dass diese Annahme eine überflüssige und darum für die Wissenschaft schädliche ist.

Gewöhnlich zieht man den Entstehungszustand herbei, um Erscheinungen zu erklären, welche im Inneren von Flüssigkeiten ablaufen, wo gelöste Substanzen Elemente austauschen. Aber wer kann angeben, in welchem Aggregationszustande sich unter diesen Verhältnissen die Elemente befinden? Wer weiss z. B., wie in einem Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure in Wasser die Elemente unter einander verbunden sind? In einer früheren Untersuchung (*Sur l'affinité. Leç. de la Soc. chim. Hachette*) hat Verf. gezeigt, dass man im gelösten schwefelsauren Kali nicht mehr die Gegenwart von Schwefelsäure und von Kali annehmen, dass man den rothen und den weissen Phosphor, den oktaëdrischen, den prismatischen und den unlöslichen Schwefel nicht mehr als identisch betrachten darf. Dieselben Gründe, die sich namentlich auf die Wärmeentwickelung stützen, welche bei der Berührung von Wasser mit Salzsäure und Salpetersäure stattfindet, und auf die Contractionswärme, die beim Mischen dieser Substanzen auftritt, lassen kaum ein Urtheil zu über den Zustand, in welchem sich diese Säuren in solchen Lösungen befinden. Weil dieser Zustand unbekannt ist, ist es irrationell, anzunehmen, dass er sich in Berührung mit einer vierten Substanz ändern könne, um in unendlich kurzer Zeit eine gleichfalls unbekannte Form, den Entstehungszustand, anzunehmen. Alle diese Hypothesen sind überflüssig, wie sich aus der Betrachtung einer Reihe bekannter Erscheinungen ergiebt.

Die Bildung von Ammoniak beim Auflösen von Zink in Salpetersäure pflegt man darauf zurückzuführen, dass sich, namentlich bei mittlerer Concentration der Säure, gleichzeitig Wasserstoff und Stickstoff entwickeln, und dass sich diese Gase, indem sie im Entstehungszustande aufeinander treffen, zu Ammoniak vereinigen. Verf. zeigt nun, dass die Salpetersäure, wenn sie unter verschiedener Temperatur und in verschiedener Concentration auf Zink einwirkt, niemals Wasserstoff entwickelt und dass die Menge des entstehenden Ammoniaks unabhängig von der Concentration der Säure ist.

Verf. löst reine Salpetersäure mit 48,3 p. c. Anhydrid in destillirtem, ausgekochten und in einer Kohlensäureatmosphäre erkalteten Wasser; in dieses wird unter vollständigem Abschlusse der Luft Zink gebracht. Das Versuchsgefäss war ganz voll und verschlossen, und die Lösung des Zinks erfolgte ohne Gasentwickelung. Beim Kochen der Flüssigkeit, aus welcher das Zink herausgenommen war, entwickelte sich Stickoxydul, ohne Stickoxyd. So löste eine Lösung von 1,20 Grm. wasserhaltiger Säure in 600 Grm. Wasser das Zink unter Entwickelung von 23 C.-C. Stickoxydul und unter Bildung von viel Ammoniak. Das Stickoxydul konnte zwar etwas Stickstoff enthalten, enthielt aber keine Spur Wasserstoff. — Als eine Lösung von 20 Grm. Säurehydrat mit 800 Grm.

Wasser gekocht wurde, bildete sich salpetersaures Zink, salpetersaures Ammoniak, und entwickelten sich 420 C.-C. Gas, welches aus 58,8 p. c. Stickoxyd, 7,6 Stickoxydul, 30,2 Stickstoff und 3.4 (zufällig hinzugekommenem) Sauerstoff bestand. In diesem wie in vielen anderen Versuchen konnte keine Spur Wasserstoff nachgewiesen werden.

Die Wärme, welche bei der Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff zu 1 Aeq. verdünnter Salpetersäure frei wird, lässt sich bis jetzt nicht berechnen. Die beschriebenen Versuche berechtigen aber zu dem Schlusse, dass diese Wärme noch nicht 34462 Einheiten beträgt, d. i. die Verbindungswärme von 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff. Aus den Untersuchungen von Favre ergiebt sich, dass die Wärme, welche nöthig ist, um 1 Aeq. verdünnte Salpetersäure in Stickoxyd und Sauerstoff zu zerlegen, 20655 Einheiten beträgt, eine Zahl, die weit unter derjenigen (34462) liegt, die nöthig ist, um 1 Aeq. Wasser zu zersetzen. Hieraus erklärt sich, warum die Oxydation des Zinks blos auf Kosten der Salpetersäure geschieht, wenn dabei Stickoxyd auftritt.

Die Bedingungen der Ammoniakbildung beim Auflösen von Zink in Salpetersäure ergeben sich aus Folgendem. Behandelt man Zink mit überschüssiger Salpetersäure, so enthält die Lösung, wie schon Terreil beobachtete, salpetrige Säure, ferner wenig Stickoxyd (weil es sich wenig löst), oft viel Stickoxydul (das leicht löslich ist), sehr wenig Stickstoff und endlich Ammoniak. In Gasform entwickeln sich nur die in der Flüssigkeit unlöslichen Producte oder die, mit denen die Flüssigkeit gesättigt ist. Die Erklärung dieser Erscheinungen lässt sich ohne alle Hypothese geben. Die Entwickelung von Stickstoff ergiebt sich aus der Gleichung

$$5\,Zn + 6\,NO_5 = 5\,(ZnO, NO_5) + N.$$

Es wird also 1 Aeq. NO_5 durch 5 Aeq. Zink zersetzt; nimmt man an, dass die Säure in der Flüssigkeit als Dihydrat $NO_5, 2\,HO$ enthalten ist, und entzieht man diesem Systeme 5 Aeq. Sauerstoff, so bleibt salpetrigsaures Ammoniak:

$$NH_2O_2 = {}^1/_2\,(NO_3, NH_4O).$$

Der Versuch zeigt, dass nur ein Theil dieses Stickstoffs mit den Elementen des Wassers verbunden bleibt; der andere entwickelt sich in Gasform, woraus sich die Bildung von salpetriger Säure, Stickstoff und eines Theils Ammoniak erklärt.

Die Entwickelung von Stickoxydul geschieht nach

$$4\,Zn + 5\,NO_5 = 4\,(ZnO, NO_5) + NO.$$

Es wird 1 Aeq. NO_5 durch 4 Aeq. Zn zersetzt; nimmt man wieder $NO_5, 2\,HO$ in der Flüssigkeit an, so bleibt, wenn dieser 4 Aeq. Sauerstoff entzogen werden,

$$NH_2O_3 = {}^1/_2\,(NO_5, NH_4O)$$

salpetersaures Ammoniak. Aber nur ein Theil des Stickoxyduls bleibt mit dem Wasser in Verbindung, der andere entwickelt sich oder bleibt gelöst; daher die Bildung von Stickoxydul und eines Theiles von Ammoniak. Nach diesen Erklärungsweisen, welche keine Hypothese über einen neuen und unbekannten Zustand der Materie nothwendig machen, würde das Ammoniak von den Elementen des Salpetersäuredihydrats abstammen; das salpetrigsaure und salpetersaure Ammoniak erscheinen demnach als Reductionsproducte der Salpetersäure NO_7H_2. Der Stickstoff und das Stickoxydul könnten auch von einer unvollständigen Zersetzung oder Dissociation des so unbeständigen salpetrigsauren und salpetersauren Ammoniaks herrühren. Verf. (a. a. O.) hat gezeigt, wie leicht die Diffusion der Salze in Wasser ihre Dissociation herbeiführt. Die Arbeiten von Graham über die Diffusion und die Dialyse bringen schlagende Beweise hierfür, und die Untersuchungen von Marignac führen zu demselben Schlusse.

Verf. hat noch eine grosse Anzahl Versuche angestellt, um zu ermitteln, in welchem Verhältnisse Ammoniak, Stickoxydul, Stickstoff und salpetrige Säure in einer Flüssigkeit auftreten, von der die Zusammensetzung, die Temperatur und die Spannung der gelösten Gase bekannt sind. Das Zink wurde behandelt mit einer

Salpetersäure, welche auf 1000 Grm. Wasser 2, 4, 6—20 Grm. NO_5 enthielt. Verf. theilt nur die im ersten und letzten Versuche erhaltenen Zahlen mit.

Die Mengen des gelösten Zinks sind auf das Aequivalent 33 reducirt und auf die Reductionsproducte nach denjenigen Mengen Sauerstoff vertheilt worden, durch welche das Zink von ihnen in Oxyd verwandelt wurde.

	2 NO_5			20 NO_5		
	Erzeugte Menge	Oxydirtes Zink	Verbrauchte Säure	Erzeugte Menge	Oxydirtes Zink	Verbrauchte Säure
Ammoniak	0,825	12,81	2,62	0,826	12,83	2,63
Stickstoff	1,004	11,83	3,87	—	—	—
Stickoxydul	—	—	—	1,888	11,33	4,63
Salpetrige Säure	4,813	8,36	6,84	5,095	8,84	7,23

Aus den Versuchen folgt, dass die Menge des Ammoniaks und diejenige Menge Zink, welche zur Bildung dieses Ammoniaks aus Salpetersäure erforderlich ist, nicht sehr verschieden sind, wenn der Gehalt der Lösung an Säure wechselt. Die Menge des Stickstoffs nimmt ab und die des Stickoxyduls zu mit der Concentration der Flüssigkeit. (*C. r. LXX. 20.*)

Ueber einige arsensaure Salze,

von

H. Salkowski.

1. *Arsensaures Natron.* — Dasjenige Natronsalz, welches bei leichter Darstellungsweise am beständigsten ist, hat den Angaben in Lehrbüchern zufolge die Formel $(2\,Na, HO)AsO_5 + 14\,HO$. Krystallwasserbestimmungen ergaben Zahlen, die nur wenig von den berechneten 23,27 p. c. abwichen. Ein zweites Natronsalz, $3\,NaO, AsO_5 + 24\,HO$, gab beim Glühen 50,24—50,59—50,58 p. c. Wasser. Die Formel verlangt 50,94 p. c. Dieses Resultat steht im Widerspruche mit der Annahme von Graham, dass das Salz beim Glühen für sich 49,75 p. c. und dann beim Glühen mit Arsensäure, saurem arsensauren Natron oder zweifach chromsauren Kali noch 0,47 p. c. Wasser verlieren soll. Ebenso wenig fand Verf. die andere Angabe Graham's bestätigt, dass der geglühte Rückstand an der Luft oder beim Glühen mit kohlensaurem Ammon an Stelle von 0,47 p. c. Wasser 1,055 p. c Kohlensäure aufnimmt. Das geglühte Salz nahm nach längerem Stehen an der Luft schnell durch Wasseraufnahme an Gewicht zu, ging aber beim Glühen auf sein altes Gewicht zurück. Ebenso wenig fand eine Gewichtszunahme durch Glühen mit kohlensaurem Ammon statt.

2. *Arsensaures Ammoniak.* — Um das sogenannte neutrale Salz, $(2\,NH_4, HO, AsO_5)$, darzustellen, soll man nach Mitscherlich concentrirte wässrige Arsensäure mit Ammoniak versetzen, bis ein Niederschlag entsteht, diesen durch Erwärmen lösen und die Lösung sich selbst überlassen. Man soll indess bisweilen beim Erkalten Krystalle des dreibasischen Salzes erhalten. Dies bestätigt der Verf. doch nur für den Fall, dass man sehr concentrirte Arsensäure angewendet hat. Die Mischung erhitzt sich dann beim Zusatze von Ammoniak so bedeutend, dass sie weit mehr von dem entstehenden dreibasischen Salze (denn das ist der erwähnte Niederschlag) auflöst, als sie in der Kälte aufgelöst erhalten kann. Man wendet daher am Besten nicht zu concentrirte Arsensäurelösung an und wartet unter wiederholtem Umrühren ab, bis sich der durch den Ammoniakzusatz entstehende krystallinische Niederschlag von selbst in der Kälte löst. So lange dies leicht geschieht, fährt man mit dem Zusatze von Ammoniak fort; geschieht es aber nur langsam oder nicht ganz vollständig, so überlasse man die nur schwach alkalisch reagirende Lösung sich selbst. Nach einigen Tagen hat man dann Salz von der obigen Formel. Man muss aber von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak zusetzen, weil sich sonst auch Krystalle des sauren Salzes bilden.

Ueber Verbindungen der Arsensäure mit *alkalischen Erden* liegen zahlreiche, aber untereinander widersprechende Angaben vor. In folgenden Umständen sind nach dem Verf. die Ursachen dieser Widersprüche zu suchen. Die meisten unlöslichen Salze der Arsensäure werden durch Wechselwirkung dargestellt. Hierbei aber ist das Quantitätsverhältniss der auf einander wirkenden Lösungen von grosser Wichtigkeit. Die sogenannten neutralen arsensauren Alkalien, $2\,RO, AsO_5$, reagiren

in Lösungen stark alkalisch; nun ist es bekannt und namentlich von MITSCHERLICH hervorgehoben, dass dieselben aus Lösungen neutraler Metallsalze oft nicht die Verbindung $2RO, AsO_5$, sondern basischere Salze fällen; es muss dadurch freie Säure in die Flüssigkeit kommen. Fährt man nun, nachdem bereits sämmtliches Metallsalz in Arseniat verwandelt ist, mit dem Zusatze des Alkalisalzes fort, so wirkt dieses neutralisirend auf die freie Säure, wodurch natürlich nicht nur die Reaction der Flüssigkeit, sondern auch ihre Lösungsfähigkeit für die abgeschiedenen Salze geändert wird. Am leichtesten lässt sich dies am arsensauren Silberoxyde zeigen. Versetzt man eine neutrale Lösung von AgO, NO_5 mit einem nur geringen Ueberschusse von $2NaO, AsO_5$, so reagirt das Filtrat sauer und enthält Silber; die Menge dieses aufgelöst erhaltenen Silbers wechselt aber sehr und verschwindet vollständig, wenn man bei der Fällung so viel des Natronsalzes zusetzt, dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Versetzt man eine Lösung von Chlorcalcium nach und nach mit einer Lösung von neutralem arsensauren Natron, so kommt dann leicht ein Punkt, wo im Filtrate durch wenig Natronsalz nicht, wohl aber durch einen starken Zusatz davon noch ein Niederschlag entsteht. Die Erscheinung bleibt dieselbe, wenn man auch schon so viel Natronsalz zugesetzt hat, als nach der Formel zur Ausfällung von $2CaO, AsO_5$ erforderlich ist. Das alkalisch reagirende $2NaO, AsO_5$ wirkt dann also als Fällungsmittel für die in der freien Säure aufgelöst erhaltene Verbindung. — Ferner kommt noch die Zersetzbarkeit vieler arsensauren Verbindungen durch Wasser, namentlich in der Siedehitze, in Betracht, so dass man oft Producte von etwas verschiedener Zussmmensetzung erhält, je nachdem man mit heissem oder kaltem Wasser und längere oder kürzere Zeit auswäscht. Um daher später immer wieder dasselbe Salz darstellen zu können, hat der Verf. stets, wenn nichts Besonderes bemerkt ist, mit kaltem Wasser bis zum völligen Verschwinden der Chlorreaction im Waschwasser ausgewaschen (falls nämlich Chlorid zur Darstellung verwendet wurde). — Endlich können auch Widersprüche dadurch hervorgerufen werden, dass die in älteren Arbeiten zu den Fällungen angewendeten arsensauren Salze nicht genauer, sondern nur kurzweg als arsensaures Kali etc. bezeichnet sind.

Hiernach geht der Verf. zur Beschreibung der einzelnen Salze der alkalischen Erden über.

3. *Arsensaurer Baryt.* — Versetzt man eine Lösung von Chlorbarium mit $2NaO, AsO_5$, so löst sich der durch die ersten Tröpfchen entstehende Niederschlag beim Umschwenken wieder auf (ebenso beim umgekehrten Verfahren); das Barytsalz ist also in beiden Lösungen etwas löslich; bei stärkerem Zusatze entsteht ein bleibender krystallinischer Niederschlag. Es wurde gleich ein starker Ueberschuss* zugesetzt und dann abfiltrirt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag ergab die Formel $(2BaO, HO)AsO_5 + 2HO$. In dem von diesem Niederschlage abfiltrirten Waschwasser erhielt der Verf. auf Zusatz von Ammoniak noch einen geringen Niederschlag (über dessen Analyse s. weiter unten). Wenn man bei der Darstellung umgekehrt verfährt, also die Chlorbariumlösung zu der Lösung des arsensauren Natrons fügt, so erhält man dasselbe Salz, nur in grösseren, schuppigen, silberglänzenden Krystallen, also nicht, wie BERZELIUS angiebt, ein Gemisch von neutralem und basischem Arseniat.

Wenn man den so erhaltenen arsensauren Baryt noch feucht mit starkem Ammoniak digerirt, so erlangt die ganze Masse eine bedeutend grössere Consistenz. Ein solches Gemisch wurde nach 18stündigem Stehen gehörig ausgewaschen und analysirt. Man erhält für das geglühte Salz $5BaO, 2AsO_5 = 3BaO, AsO_5 + 2BaO, AsO_5$; für das wasserhaltige: $3BaO, AsO_5 + (2BaO, HO)AsO_5 + 2HO$. Dieses Salz ist vielleicht ein Gemisch.

Der oben erwähnte, aus dem Waschwasser durch Ammoniak erhaltene Niederschlag erwies sich im geglühten Zustande als $3BaO, AsO_5$, im wasserhaltigen als $2(3BaO, AsO_5) + 3HO$. — Wenn man eine salzsaure Lösung von arsensaurem Baryt mit Ammoniak übersättigt, so wird im Wesentlichen $3BaO, AsO_5$ gefällt, dem aber stets BaCl beigemischt ist, und zwar enthält der Niederschlag um so mehr BaCl, je mehr Chlorammonium zugegen war.

4. *Arsensaurer Strontian.* — Durch Wechselzersetzung von Chlorstron-

* Unter Ueberschuss versteht Verf. hier und in der Folge immer einen wirklichen, nach Gewichtsverhältnissen berechneten Ueberschuss, nicht einen sogenannten scheinbaren, darnach bemessen, ob weiterer Zusatz des Fällungsmittels noch einen Niederschlag hervorbringt, s. o.

tium und neutralem arsensauren Natron konnte der Verf. niemals ein *reines* Strontiansalz erhalten, sondern stets nur natronhaltige Verbindungen, entsprechend der Formel $2\,SrO, NaO.\,AsO_5$. Aus dem Filtrate schied sich beim Kochen ein Niederschlag ab, der sich beim Erkalten nicht wieder, auch nicht theilweise, löste und sich als ein *reines* Strontiansalz von der Formel $2\,SrO, AsO_5$ erwies. Heisses Wasser wirkt nur in geringem Grade zersetzend auf das Salz. Die Entstehung der ersteren Verbindung ergiebt sich aus der Gleichung:

$$2\,SrCl + 2(NaO, HO)AsO_5 = (2SrO, NaO)AsO_5 + NaCl + HCl.$$

Die Natriumstrontiumverbindung krystallisirt mit $2\,HO$. Durch Auswaschen des Salzes mit kochendem und zuletzt heissem Wasser ändert das Salz seine Zusammensetzung; einen derartigen ausgewaschenen Niederschlag fand der Verf. zusammengesetzt nach der Formel $3\,SrO, AsO_5 + 5(2\,SrO, NaO, AsO_5 + 2\,HO)$, d. h. das Natron wird theilweise entfernt und es hinterbleibt ein Gemenge von reinem arsensauren Strontian mit dem Natrondoppelsalze. Das reine Strontiansalz entspricht der Formel $(2SrO, HO), AsO_5$.

Wenn man das Filtrat von der durch Wechselzersetzung entstandenen Doppelverbindung mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit ammoniakhaltigem Wasser auswäscht, so erhält man ebenfalls ein natronhaltiges Salz, welches annähernd der Formel $(2\,SrO, NaO)AsO_5 + 2\,HO$ entspricht. Endlich wurden durch Mischen der Lösungen von SrCl mit $2\,NaO, AsO_5$ (in geringem Ueberschusse) oder von $(2\,NH_4O, HO)AsO_5$ Niederschläge erhalten, welche fast annähernd der Formel $2\,SrO, AsO_5$ entsprachen.

5. *Arsensaurer Kalk.* — Die Kalksalze der Arsensäure lassen sich sehr schwer rein erhalten, weil sie grosse Neigung haben, etwas von den Fällungsmitteln aufzunehmen und beim Auswaschen hartnäckig festzuhalten, was wohl von der gelatinösen Beschaffenheit der meisten Niederschläge herrühren mag. Die Analysen zeigen deshalb häufig Defecte. Durch Fällen von CaCl mit $2\,NaO, AsO_5$, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erhielt der Verf. ein Salz, welches beinahe der Formel $(2CaO, HO)AsO_5 + 2\,HO$ entsprach. Bei umgekehrter Fällung dagegen entstand ein natronhaltiges Salz oder vielmehr ein Gemisch, für das der Verf. die Formel $3\,CaO, AsO_5 + (2CaO, NaO)AsO_5 + 4\,HO + 2[(2\,CaO, HO)AsO_5 + 2\,HO]$ berechnet. Das schwach saure Filtrat von diesem Niederschlage trübte sich beim Kochen und durch Abfiltriren der heissen Lösung konnte man ein Salz abscheiden, welches beinahe der Formel $(2CaO, HO)AsO_5 + 2HO$ entspricht. Indess ergab sich noch ein Natrongehalt.

Bei der Darstellung der Salze der *schweren Metalle* erschien es weniger nöthig, das zur Fällung zu verwendende Arseniat abzuwägen, denn erstens lässt sich hier der Punkt, in dem ein weiterer Zusatz keine Fällung mehr hervorruft, leichter treffen, andererseits sind diese Verbindungen in der bei der Fällung meistens frei werdenden Säure weit weniger löslich, so dass man keine neue Fällung durch einen Ueberschuss des neutralen Arseniats zu befürchten hat.

6. *Arsensaures Bleioxyd.* Durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit sogen. arsensaurem Natron erhielt der Verf. nicht, wie die Lehrbücher angeben, das basische Salz, sondern das neutrale von der Formel $(2\,PbO, HO)AsO_5$. — 7. *Arsensaures Zinkoxyd.* Durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit $2\,NaO, AsO_5$ wurde ein voluminöser amorpher Niederschlag erhalten, der sich sehr schlecht auswaschen liess und ungefähr der Formel $5ZnO, 2\,AsO_5 + 4\,HO$ entspricht. Das basische Salz, $3\,ZnO, AsO_5$, entstand durch Fällung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit einer Lösung des dreibasischen Natronsalzes in Form eines gallertartigen Niederschlages. Bei 100° getrocknet, enthält derselbe 3 Mol. Wasser. — 8. *Arsensaures Cadmiumoxyd.* Schwefelsaures Cadmiumoxyd, mit einer Lösung von $2\,NaO, AsO_5$ versetzt, giebt ein Salz von der Formel $5\,CdO, 2\,AsO_5 + 5HO$, also entsprechend der Zinkverbindung. Beide Salze indess können wohl als Gemische von $3\,ZnO, AsO_5 + 2\,ZnO, AsO_5$ resp. $3\,CdO, AsO_5 + 2\,CdO, AsO_5$ angesehen werden. Das basische Cadmiumsalz, $3\,CdO, AsO_5$, wurde auf demselben Wege wie das Zinksalz erhalten. Der Wassergehalt des bei 100° getrockneten Niederschlages berechnet sich für 2 Mol. Salz auf $3\,HO$. — 9. *Arsensaures Kupferoxyd.* Durch Vermischen der Lösungen von Kupfervitriol und neutralem arsensauren Natron wurde ein voluminöser schön hellblauer Niederschlag erhalten, der beim Trocknen seine Farbe behielt und beim Glühen mattgrün wurde. Aus den analysischen Resultaten liess sich auch nicht einmal annähernd eine Formel berechnen. Dieselben hielten etwa die Mitte zwischen den beiden Verbindungen $2\,CuO, AsO_5$ und $3\,CuO, AsO_5$. Unter Anwendung von neutralem arsensauren Ammoniak als Fällungsmittel und zwar in einer etwas mehr als ausreichenden Menge wurde ein Niederschlag erhalten, dem durch Wasser fortdauernd Säure, kein Kupfer, entzogen werden konnte. Sowohl das ursprüngliche Filtrat als auch alle Waschwässer reagirten sauer. Das Kupferoxyd hat vielleicht eine Neigung basische Arseniate zu bilden. Annähernd lässt sich aus der

Analyse die Formel $5CuO,2AsO_5 + 3HO$ berechnen. — 10. *Arsensaures Wismuthoxyd.* Durch Vermischen schwach oder stark saurer Lösungen von salpetersaurem Wismuthoxyd mit $2NaO,AsO_5$ oder $3NaO,AsO_5$ oder endlich freier Arsensäure wurden in allen Fällen Niederschläge erhalten, welche der Zusammensetzung $BiO_3,AsO_5 + HO$ entsprachen. Die von Berzelius beschriebene Verbindung $2BiO,AsO_5$ (Bi = 71) oder nach jetzt gebräuchlichem Atomgewichte des Wismuths $2BiO_3,3AsO_5$ hat der Verf. nie erhalten können. Das salpetersaure Wismuthoxyd ist in Salpetersäure bei Anwesenheit von Arsensäure oder arsensaurem Alkali vollkommen unlöslich, etwas löslich aber bei überschüssigem Wismuthe. Hierauf gründet der Verf. eine Methode zur Bestimmung des Wismuthes vergl. S. 159. *(Journ. pr. Ch. CIV. 129.)*

Ueber Verbindungen gepaarter Cyanmetalle mit Ammoniak,

von

Dr. Wilh. Fr. Gintl; Fr. Curda.

Gintl hat die Producte der Einwirkung von Ferrocyankalium auf ammoniakalische Nickeloxydulsalzlösungen untersucht. Versetzt man eine mit Ammoniak übersättigte Lösung eines beliebigen Nickeloxydulsalzes mit Ferrocyankalium, in nicht zu grossem Ueberschusse, so tritt, wie schon Reynoso erwähnt (*Centralbl. 1850. 487*) unter Verwandlung der ursprünglichen intensiv blauen Farbe der Flüssigkeit in eine schwach röthliche alsbald die Ausscheidung kleiner nadelförmiger, deutlich amethystrother, lebhaft seidenglänzender Krystalle ein. Ist die Nickellösung verdünnt, so erfolgt die Ausscheidung oft erst nach 10—12 Stunden und man erhält mitunter ziemlich grosse Krystalle von intensiver Färbung. Bei Zusatz von nur soviel Ammoniak als nöthig ist, um den entstandenen Niederschlag wieder aufzulösen entsteht durch Ferrocyankalium ein grünlich weisser, amorpher Niederschlag, der sich durch Ammoniak rasch in den erwähnten krystallinischen Körper verwandelt. Den grünlichweissen Körper erhält man auch, wenn man eine die genannten amethystrothen Krystalle enthaltende Flüssigkeit mit Wasser verdünnt oder die Krystalle selbst mit einem Wasserüberschusse behandelt.

Durch Säuren werden diese Körper rasch verändert; sie nehmen eine blassapfelgrüne Färbung an, wie sie dem gewässerten Einfachcyaneisennickel, in welches sie sich hierbei verwandeln, zukommt, während sich umgekehrt dieses auf Zusatz von Ammoniak in die oben genannten amethystrothen Krystalle überführen lässt. Zur Darstellung einer grösseren Menge der krystallisirten violetten Verbindung wurde eine gesättigte Lösung von reinem schwefelsauren Nickeloxydul mit dem zehnfachen Volumen Ammoniakflüssigkeit (0,910 sp. Gew.) versetzt und die dunkellasurblaue Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Dann setzte man eine $^1/_{10}$ des gesammten Volumens der Flüssigkeit betragende Menge einer kalt gesättigten Lösung von reinem Ferrocyankalium zu und liess das Gemenge ruhig stehen. Nach 24 Stunden hatten sich aus dieser Flüssigkeit grosse, mitunter zolllange spiessige Krystalle von prächtig dunkel amethystrother Farbe abgeschieden. Sie wurden auf dem Filter gesammelt, mit Aetzammoniakflüssigkeit gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Zerrieben erscheinen diese rothen Krystalle als ein lebhaft violettes Pulver, das sich, frei an der Luft liegend, rasch verändert und unter Verlust von Ammoniak eine lichtgrüne Farbe annimmt. Erwärmung beschleunigt die Zersetzung; bei 100° getrocknet resultirt ein dunkelbraun gefärbtes Pulver, das bei hoher Temperatur unter Bildung von Cyanammonium und Wasser vollständig zersetzt wird und schliesslich unter lebhaftem Erglühen ein äusserst voluminöses schwarzes Pulver hinterlässt, welches Eisen, Nickel und Kohlenstoff enthält. Beim raschen Erwärmen einer grösseren Menge der Krystalle verändern sich nur die äusseren Partien in Grün, während die inneren eine blaue Farbe annehmen. Die so umgewandelten Stücke zeigen einen ziemlich hohen Grad von Beständigkeit. Sie sind wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct der violetten Krystalle. Dasselbe Product entsteht auch wenn man letztere in einen Strom trocknen Ammoniakgases einer nicht über 60° steigenden Temperatur aussetzt. Im Vacuum verändert sich die violette Verbindung ähnlich wie beim Trocknen an der Luft. Wasser verwandelt die violetten sowie die blauen Körper in die grüne Verbindung, welche beim Trocknen der rothen entsteht;

verdünnte Säuren zersetzen alle drei Körper durch Entziehung von Ammoniak in gewässertes Einfachcyannickel.

Bei der Analyse erwiesen sich die Körper wie folgt zusammengesetzt:

1. violette Verbindung $FeCy, 2(NiCy), 6NH_3, 9HO$.
2. blaue Verbindung $FeCy, 2(NiCy), 4NH_3, 4HO$.
3. grüne Verbindung $FeCy, 2(NiCy), NH_3, 9HO$.
4. braune Verbindung $FeCy, (NiCy), NH_3, 4HO$.

Hiernach erscheinen die Beziehungen dieser Körper zu einander derart, dass 1 unter Verlust von $2NH_3$ und $5HO$ in 2, und unter Verlust von $5NH_3$ in 3; ferner 2 unter Verlust von $3NH_3$ in 4 und 3 unter Verlust von $5HO$ ebenfalls in 4 übergeht. Diese Reactionen wurden durch Bestimmungen des Gewichtsverlustes controlirt und bestätigt.

Auch durch Einwirken von Ferrocyankalium auf ammoniakalische Kobaltoxydulverbindungen erhält man verschiedene, je nach der Menge des vorhandenen Ammoniaks ammoniakreichere oder -ärmere Verbindungen dieses mit Eisenkobaltcyanür, die im Allgemeinen ein der analogen Nickelverbindung ähnliches Verhalten zeigen. So entsteht in Kobaltoxydulsalzlösungen, wenn sie mit einem bedeutenden Ammoniaküberschusse versetzt sind, auf Zusatz von Ferrocyankalium ein Niederschlag, welcher aus äusserst zarten, schwach rosenroth gefärbten Krystallen besteht, die sich bei Anwendung von verdünnten Lösungen, ebenso wie diess bei der violetten Nickelverbindung der Fall ist, leicht von grösseren Dimensionen erhalten lassen. Gleich der erwähnten Nickelverbindung ist dieser Körper äusserst leicht zersetzbar und verwandelt sich sehr rasch beim Liegen an der Luft sowie beim Trocknen in der Wärme oder im Vacuum über Schwefelsäure sowie auch endlich durch Einwirckung von Wasser unter Verlust von Ammoniak in ein amorphes gesättigt grün gefärbtes Pulver, welches bei weiterer Einwirkung von Wärme endlich eine braune Farbe annimmt. Derselbe grün gefärbte Körper lässt sich auch durch Einwirkung von Ferrocyankalium auf eine mit geringem Ammoniaküberschusse versetzte Kobaltoxydullösung erhalten, und ist so wie die unter ähnlichen Verhältnissen entstandene Nickelverbindung ziemlich beständig. Hier wie dort krystallisirten aber in Fällen, wo die Menge des erhaltenen Ammoniaks zwar grösser ist als nöthig, um blos die grüne Verbindung entstehen zu lassen, ohne indess zur Bildung des genannten krysallinischen Körpers zu genügen, Niederschläge, welche eine zwischen Grün und Rosenroth schwankende Missfarbe zeigen und wohl auch nur Gemenge der beiden genannten Verbindungen sein dürften. Sämmtliche diese aus ammoniakalischen Kobaltoxydullösungen bei Einwirkung von Ferrocyankalium sich abscheidende Verbindungen verhalten sich gegenüber von Reagentien grösstentheils ähnlich den analogen Nickelverbindungen, werden also, wie diese z. B. durch Säuren in gewässertes Eisenkobaltcyanür, durch ätzende Alkalien unter Freiwerden von Ammoniak und Bildung eines löslichen Ferrocyanmetalles in Kobaltoxydulhydrat verwandelt u. s. w. Dagegen kommt ihnen sämmtlich die Eigenschaft zu, durch Einwirkung von Ferridcyankalium bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak sich sehr rasch zu einer intensiv gelbroth gefärbten Flüssigkeit aufzulösen, ein Verhalten, welches die analogen Nickelverbindungen nicht zeigen und das seine Erklärung offenbar in der Eigenthümlichkeit des Kobalts, durch oxydirende Substanzen bei Gegenwart von Ammoniak leicht in Oxyd übergehen zu können, finden muss. (*Wiener Sitzungsber. CLVIII. 384.*)

Curda hat auf Veranlassung von Gintl die letzterwähnten Kobaltverbindungen genauer untersucht. Er stellte sich unter Anwendung von salpetersaurem Kobaltoxydul eine grössere Menge dieses Niederschlages dar. Derselbe zeigt die von Gintl angegebenen Eigenschaften, erleidet aber nach des Verfs. Beobachtung bei längerem Liegen selbst in gut verschlossenen Gefässen eine Veränderung, indem er dunkelroth und in Säuren beinah vollständig löslich wird. — Wenn man ammoniakärmere Flüssigkeiten anwendet, so erhält man, wie ebenfalls Gintl angegeben, einen grünen Niederschlag, welcher auch durch Ammoniakverlust aus dem rothen entsteht und umgekehrt mit Ammoniaküberschuss behandelt in den rothen übergeht.

Die rothe Verbindung erwies sich als $FeCy, 2(CoCy), 6NH_3, 9HO$; die grüne als $FeCy, 2(CoCy), 4NH_3, 10HO$. (*Wiener Sitzungsber. LVIII. 149.*)

Ueber chlorige Säure,

von

Moriz Brandau.

Nach Carius bereitet man die chlorige Säure durch Einwirkung von wenig verdünnter Schwefelsäure und Benzolschwefelsäure auf chlorsaures Kalium. Zu diesem Zwecke löst man nach dem Verf. in gelinder Wärme 10 Th. reines Benzol in 100 Th. Schwefelsäurehydrat verdünnt mit 100 Th. Wasser und bringt nach dem Erkalten 12 Th. fein geriebenes *reines* chlorsaures Kalium hinzu. Die Entwickelung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur; man erwärmt aber am besten sofort bis gegen 50° im Wasserbade. Dazu dient ein Kolben mit nicht zu langem Halse, auf den das Gasleitungsrohr eingeschliffen ist. Dieses ist eine kurze Strecke oberhalb des Kolbens rechtwinkelig, dann halbkreisförmig nach unten gebogen und hat an dieser Stelle nach Art eines Stickstoffapparates 3 Kugeln, von denen die erste und dritte in gleicher Höhe mit der rechtwinkeligen Biegung, die mittelste an der untersten Stelle der Kreisbiegung angebracht sind; von der dritten Kugel geht das Ableitungsrohr wieder eine kurze Strecke in horizontaler Richtung fort und biegt schliesslich senkrecht nach unten. Von Wasser wird das Gas absorbirt; man erhält eine wässrige Lösung von chloriger Säure, welche aber durch Wiedererwärmen kein reines chlorfreies Chlorigsäuregas abgiebt, da ein Theil der Säure sich mit Wasser zersetzt: $3ClHO_2 = ClH + 2ClHO_3$, worauf dann natürlich weiter der Chlorwasserstoff auf chlorige Säure unter Entwickelung von Chlorgas einwirken kann. Diese Zersetzung tritt besonders leicht im Lichte ein.

Auch durch Zersetzung eines chlorigsauren Salzes durch Schwefelsäure erhält man kein reines Chlorigsäuregas, denn auch hier muss man jedenfalls mit verdünnter Schwefelsäure arbeiten und überdies ist es schwer, die chlorigsauren Salze in erheblichen Mengen frei von Chlormetall, chlorsaurem und kohlensaurem Salze darzustellen.

Tropfbar flüssige chlorige Säure erhält man durch Condensation des Gases bei einer Temperatur von mindestens — 18°. Der Verf. leitet das nach obiger Methode dargestellte gewaschene Gas in eine lange, unten verschlossene enge Glasröhre, welche in einem grossen mit einer aus Kochsalz und Eis bestehenden Kältemischung gefüllten Gefässe steht. Die Condensation beginnt bald und eine Operation mit 54 Gr. chlorsaurem Kalium lieferte 5—7 C.C. Flüssigkeit. Das Gas war vorher nicht getrocknet worden und desshalb hatte sich in dem Condensationsrohre etwas krystallinisches Hydrat gesammelt; von diesem wurde die flüssige, allerdings nicht völlig wasserfreie Säure rasch abgegossen. Sie ist intensiv rothbraun und sehr dünnflüssig; ihr Dampf besitzt schon unter 0° eine beträchtliche Tension; ein Tropfen der Flüssigkeit verdampft auf einem Uhrglase selbst unter 0° in wenig Secunden; sie beginnt schon wenig über 0° zu sieden; der Siedepunkt steigt aber bis + 8°. Eine 6 Tage lang aufbewahrte vor Licht geschützte Säure siedete bei + 8 bis 9° C (bei 0,745 M Druck). Ein Tropfen derselben hinterliess aber auf einem Uhrglase eine Spur Rückstand, welcher sich zu einer stark sauren Flüssigkeit löste (Chlorsäure). Bei einer Temperatur unter 0° kann man mit der flüssigen Säure ziemlich dreist experimentiren; bei wenig erhöhter Temperatur aber kann sie schon durch sehr unbedeutende mechanische Einflüsse zur Explosion gebracht werden. So wurde unter anderen bei einer Temperatur von + 8 bis 10° ein Becherglas mit heftigem Knall zerschmettert, als man einen Tropfen der Säure aus einer Höhe von etwa 8" hineinfallen liess.

Den schon bekannten Eigenschaften der *wässrigen* chlorigen Säure fügt der Verf. noch eine Reaction hinzu, die es allein möglich gemacht hat, quantitative Bestimmungen der Säure auszuführen, nämlich das Verhalten derselben gegen Jodkalium und Jodwasserstoff. Versetzt man eine concentrirte Lösung von chloriger Säure in Wasser mit überschüssigem Jodkalium, so scheidet sich momentan unter beträchtlicher Erwärmung reichlich Jod aus. Ebenso wird Chlorigsäuregas sehr heftig durch Jodkaliumlösung unter Jodabscheidung absorbirt. Setzt man dann der Lösung Salzsäure zu, so färbt sie sich noch etwas dunkler und durch die entstandene freie Jodwasserstoffsäure wird selbst in sehr verdünnter Lösung in der Kälte die reine, von Chlorsäure freie chlorige Säure ohne Nebenproducte sofort zerlegt: $Cl_2O_3 + 8HJ = 2ClH + 3H_2O + 8J$. Damit diese Reaction aber ohne Nebenproduct stattfinde, ist es nöthig, jede Erwärmung beim Zusammentreffen der chlo-

rigen Säure mit dem Jodkalium zu vermeiden. Quantitative Versuche haben ergeben, dass mit frisch bereiteter wässriger Säure die Reaction wirklich scharf nach obiger Gleichung verläuft. Abgemessene Mengen der Säure wurden mit überschüssigem Jodkalium, dann mit Chlorwasserstoff versetzt und nach der Methode von BUNSEN mittels schwefliger Säure und Jodlösung titrirt.

Da bei der beschriebenen Darstellungsmethode die Möglichkeit einer Beimengung von sogenannter *Unterchlorsäure* $Cl_2\Theta_4$ nicht ganz ausgeschlossen war, so wurden, um hierüber Aufklärung zu erhalten, zwei parallele Versuchsreihen ausgeführt: nach der einen titrirte man die wässrige Säure in der angegebenen Weise mittels Jod, nach der anderen wurde das Chlor als Chlorsilber durch Gewichtsanalyse bestimmt. In einer Lösung wurde gefunden durch Titrirung 0,5018 Gr. $Cl_2\Theta_3$, durch Wägung 1,1510 Gr. AgCl, entsprechend 0,4809 $Cl_2\Theta_3$; in einer anderen durch Titrirung 0,0304 p. c. $Cl_2\Theta_3$ durch Wägung (a) 0,0284 p. c. $Cl_2\Theta_3$ und (b) 0,0281 p. c. $Cl_2\Theta_3$. Diese Differenzen machen es wahrscheinlich, dass die Lösungen etwas Unterchlorsäure enthalten; denn da sich letztere mit Jodwasserstoff nach der Gleichung $Cl_2\Theta_4 + 10\,HJ = 10\,J + 2\,HCl + {}_4H_2\Theta$ zersetzen muss, so scheidet sie aus der Jodkaliumlösung mehr Jod ab, als die Säure $Cl_2\Theta_3$, was den Ueberschuss der durch Titriren erhaltenen Resultate gegenüber den Gewichtsbestimmungen erklärt. Hierzu kommt noch, dass die frisch bereitete Lösung von chloriger Säure in allen Fällen weit geringere Differenzen in der Titrirung und Chlorbestimmung liefert und dass diese Differenzen mit der Zeit der Aufbewahrung zunehmen. In der That zersetzt sich nämlich die Säure selbst im Dunklen allmählig in ähnlicher Weise, wie diess beim Sieden der wässrigen Lösung schon geschieht (s. o.); lässt man z. B. einen Tropfen concentrirter Säure mit wenig Wasser zwischen 0 bis + 8° in schlecht verschlossenen Gefässen stehen, so ist nach einiger Zeit die flüssige chlorige Säure verschwunden und das Gefäss enthält reichlich Chlorgas. — Die Beimengung von Unterchlorsäure in der nach der obigen Darstellungsmethode erhaltenen chlorigen Säure ist übrigens um so geringer, wenn man die Entwickelung des Gases bei niedrigerer Temperatur (30—40°) stattfinden lässt.

Um das spec. Gew. des Chlorigsäuregases zu bestimmen, verfuhr man wie folgt: Frisch bereitete condensirte flüssige Säure wurde in ein kleines mit Eis gekühltes Gläschen gethan, in dessen Hals die untere Oeffnung des zur Auffangung des Gases bestimmten Apparates eingeschliffen war. Letzterer bestand aus einem kurzen, geraden in der Mitte cylinderförmig erweiterten Glasrohre, welches oberhalb und unterhalb der Erweiterung mit Glashähnen versehen war. Der Inhalt dieser Erweiterung betrug etwa 30 C.C. Dieser Theil des Rohrs war ferner zur Erhaltung einer gleichmässigen Temperatur von einem weiten Glasrohre umgeben, durch welches Wasser strömte. Nachdem man das untere abgeschliffene Ende des Glasrohres in die Mündung des die tropfbar flüssige Säure enthaltenden Kölbchens eingesetzt, entfernte man die das letztere umgebende Kältemischung und liess die Temperatur langsam bis etwa + 5° steigen. Es trat eine hinreichend rasche Entwickelung von Chlorigsäuregas ein. Nachdem dieses alle Luft aus dem Apparate verdrängt hatte, wurden die Glashähne verschlossen, und die Dichtebestimmung in der üblichen Weise ausgeführt. Zuletzt wurden die offenen Enden des Rohres sorgfältig mit Wasser ausgespült; das eine derselben mit Jodkaliumlösung gefüllt, in solche eingesetzt und durch Oeffnung des Hahnes die Absorption des Chlorigsäuregases durch die Jodkaliumlösung bewirkt. Dieselbe erfolgte bei zwei Versuchen vollständig, zum Beweise, dass das Gas frei von Luft war. Die dabei resultirende Lösung von freiem Jod in Jodkalium wurde in einem grossen Becherglase der Titrirung unterworfen. Man erhielt 4,022 –4,070 sp. Gew. Nimmt man das Molekül des Gases $Cl_2\Theta_3 = 119$ an, so berechnet sich, wenn dasselbe dem Volumengesetze entsprechend auf 2 Vol. condensirt ist, das spec. Gew. = 4,123. MILLON giebt 2,646 und SCHILL 2,603—2,723 an. Verf. glaubt, dass diese abweichenden Resultate entweder durch Fehler in den Bestimmungsmethoden oder durch Mengung des Chlorigsäuregases mit Chlorgas veranlasst sein mögen. MILLON schliesst aus seinen Versuchen, dass im Chlorigsäuregase 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Sauerstoff auf 3 Vol. condensirt seien, wonach sich die Dichte = 2,745 berechnen würde. Durch des Verf. Bestimmungen wäre diese scheinbare Ausnahme von dem Volumengesetze beseitigt.

Das spec. Gew. der tropfbar flüssigen Säure wurde gefunden 1,3298—1,387 (bezogen auf Wasser bei 4,0°). Da die condensirte Säure sich nie völlig frei von Chlorsäure oder vielmehr der sogenannten Unterchlorsäure $Cl_2\Theta_4$ (welche der Verf. als ein Doppelanhydrid $\left.\begin{matrix}Cl\Theta\\ Cl\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta$ ansieht) erhalten lässt, können diese Differenzen nicht besonders auffällig erscheinen.

Ein Hydrat der Säure stellte der Verf. dar, indem er in ein Cylinderchen, welches etwa 5 Gr. Wasser von 0° enthielt, unterchlorigsaures Gas (aus flüssiger Säure zwischen 0 und +4° entwickelt) leitete. Es wurde eine gelb gefärbte Krystallmasse erhalten, die von der Flüssigkeit getrennt und wiederholt zwischen Papier abgepresst, ein blätterartiges Gefüge und etwas seidenartigem Glanz zeigte. Behufs der Analyse zersetzte man eine gewogene Menge durch Jodkalium, besimmte in der oben angegebenen Weise durch Titriren den Gehalt an wasserfreier Säure und schloss auf den Wassergehalt aus der Differenz. Es ergab sich 49,926—32,570 p. c. $Cl_2\Theta_3$ und 50,074 – 67,430 p. c. $H_2\Theta$. Diesen Zahlen entspricht auf 1 Mol. $Cl_2\Theta_3$ beim ersten Versuche 6,63 Mol. $H_2\Theta$ und beim zweiten Versuche 13,68 Mol. H_2O. Die Differenz vermag der Verf. nicht zu erklären; vielleicht existiren mehrere Hydrate der Säure. Die Krystalle konnten kurze Zeit einer Temperatur von etwa 10° ausgesetzt werden, ohne zu schmelzen. Nach längerer Zeit verflüchtigten sie sich indess ohne Rückstand.

Schliesslich berichtet der Verf. über Versuche, welche zur Bestimmung der *Löslichkeit des Chlorigsäuregases in Wasser* ausgeführt wurden. Man fand, dass 1 Vol. Wasser bei 8,5° und 0,7529 M. Druck 8,591 Vol. absorbirt. Versuche bei höherer Temperatur ausgeführt ergaben abweichende Resultate, was nach dem über die Zersetzung der wässrigen Säure Mitgetheilten natürlich ist. (*Ann. Chem. Pharm. CLI. 340.*

Kleine Mittheilungen.

Bestimmung des Wismuths; von H. Salkowski. Die Beständigkeit in der Zusammensetzung und die Unlöslichkeit in Salpetersäure machen das arsensaure Wismuthoxyd (vergl. S. 155) zur Bestimmung des Wismuths aus Salpetersäurelösung geeignet. Abgewogene Mengen von frisch geglühtem Wismuthoxyd wurden in Salpetersäure gelöst und eine überschüssige Lösung von salpetersaurem Natron oder Arsensäure zugesetzt und einige Stunden stehen gelassen. Das Auswaschen geschah durch Decantiren in ein bei 120° getrocknetes und gewogenes Filter und ging gut und rasch von Statten. Gewöhnlich fing das Waschwasser, wenn man etwa bei der 10,000fachen Verdünnung angelangt war, an etwas trübe durch das Filter zu gehen. Bei diesem Punkte wurde mit Auswaschen aufgehört und die Hauptmenge des Niederschlags in eine gewogene kleine Porzellanschale gespült. Filter und Schale wurden dann bei 120° bis zu der sehr schnell eintretenden Gewichtsconstanz getrocknet. Glühen des Niederschlags ist nicht zu empfehlen. Auf diese Weise wurde gef. anstatt a) 0,6900, b) 0,6910, c) 0,6430; ber.: a) 0,68917, b) 0,69113, c) 0,64257; oder statt 100: a) 99,88, b) 100,02, c) 99,93 BiO_3. Wahrscheinlich lässt sich das arsensaure Wismuthoxyd auch zur Trennung des Wismuthoxydes von den meisten anderen Oxyden (nicht von allen; Eisenoxyd z. B. wird mit niedergerissen) benutzen. Ein Versuch mit Cadmiumoxyd fiel befriedigend aus. — Arsensäure aus saurer Lösung mittels Wismuthoxyd zu bestimmen gelingt nicht, weil das arsensaure Wismuthoxyd in einem Ueberschuss saurer Wismuthlösung nicht ganz unlöslich ist. *(Journ. prakt. Chem. CIV. 172.)*

Die Ursache der Seidenraupenkrankheit ward wohl auch in einem mangelhaften Gehalt der zur Nahrung dienenden Maulbeerblätter an Mineralbestandtheilen gesucht. Um diese Frage zu entscheiden, stellte Heidepriem Versuche in der Weise an, dass er eine Maulbeerhecke (Morus Lhou) zur Hälfte mit Kalisuperphosphat stark düngte, zur andern Hälfte ungedüngt liess. Der Boden war ein leichter Sandboden in der Nähe von Berlin. Mit den Blättern dieser Pflanzen fütterte er zwei Abtheilungen von Raupen. In der Entwickelung der Thiere, in der Sterblichkeit, in der Menge der Individuen, welche der Krankheit erlagen, konnte kein durchgreifender Unterschied für beide Abtheilungen beobachtet werden und der Gehalt der Blätter sowohl als der Thiere an Stickstoff und Aschenbestandtheilen schwankte nur sehr unbeträchtlich. Lediglich in Bezug auf den Gehalt an Kali zeigten die Blätter der gedüngten Pflanzen eine beträchtlich höhere Procentzahl. Die Aschen der Thiere dagegen zeigten einen solchen Unterschied nicht. *(Landwirthschaftl. Versuchsstationen. 1868. 379)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 11. **Chemisches Central-Blatt.** 16. März 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

B. Silliman leitet aus einer grossen Anzahl Versuche über die *Beziehungen zwischen Lichtstärke und Menge des verbrennenden Gases* das Gesetz ab, dass die Lichtstärke zunimmt mit dem Quadrate des Vol. an verbrauchtem Gase. *(Sillim. Journ. [2.] XLIX. 17.)*

Böttger bestreitet, dass sich bei dem von Loew *(C.-Bl. 1870. 113)* beschriebenen Versuche Ozon bildet; blase man durch eine *Flamme*, so enthalte das entgegen gehaltene Glas vielmehr *kohlensaures Ammoniak* und *Wasserstoffsuperoxyd.* Letzteres lässt sich namentlich dann sehr deutlich nachweisen, wenn das Glas mit ein wenig destillirtem Wasser benetzt ist; in einem vollkommen trockenen Glase bläut sich Jodkalium-Papier nicht im Geringsten, dagegen bläut sich ein mit Guajakharztinctur getränkter und durch eine höchst verdünnte Kupfervitriollösung gezogener Streifen Papier in kurzer Zeit, aber nicht durch Ozon, sondern durch kohlensaures Ammoniak, welches das Guajakpapier gerade so afficirt, wie eine flüchtige Cyanverbindung. Das Auftreten von kohlensaurem Ammoniak beim Anblasen einer Flamme mit *ausgeathmeter Luft* ist nicht auffällig. *(Frankf. Ztg., 26. Febr. 1870, No. 57. 2. Blatt.)*

de la Rive, A., Einwirkung des Magnetismus auf verdünnte Gase. *(C. r. LXX. 286.)*

H. Bardeleben hat das Nicholson'sche Gewichtsaräometer mit einer Scala versehen, an welcher man unmittelbar die Gewichte des auf dem Teller (in der Luft) oder im Korbe (im Wasser) liegenden Körpers ablesen kann. Jeder Theilstrich bedeutet 1 Grm., und das Volum der Scala zwischen je 2 Theilstrichen beträgt 1 C.-C. Durch Auflegen des Körpers auf den Teller erfährt man das absolute Gewicht desselben. Durch Versenken desselben im Korbe das Gewicht seines Volumens Wasser. Dieses „*combinirte Aräometer*" wird von A. Geissler in Bonn angefertigt. *(Polyt. Journ. CXCV. 238.)*

A. W. Hofmann benutzt die bei der Darstellung von Chloralhydrat entweichenden flüchtigen Substanzen, welche stets grössere Mengen Chloräthyl enthalten, zur *Darstellung des Aethylamins im Grossen.* Dieselben werden condensirt und mit der dreifachen Menge 95proc., bei 0° mit Ammoniak gesättigten Alkohols in grossen eisernen Gefässen 1 Stunde lang auf 100° erhitzt. Wässriges Ammoniak wirkt langsamer und greift die Gefässe stark an. Man filtrirt den reichlich gebildeten Salmiak ab und destillirt das Filtrat; aus den ersten Destillaten scheidet Wasser eine schwere ölige Schicht ab, wahrscheinlich höher chlorirte Chloräthyle (ohne Chloräthyl), die späteren Destillate sind schwaches alkoholisches Ammoniak. Nach völligem Verdunsten des Alkohols scheiden sich die Chloride der äthylirten Ammoniake krystallinisch ab. Auf Zusatz von concentrirter Natronlauge steigt das Gemenge der Aethylamine auf die Oberfläche und kann durch festes Natriumhydrat entwässert werden; eine Trennung derselben war durch Destillation nicht ausführbar, sie können nur mittels Oxalsäureäther geschieden werden. Aus 5 Liter der Nebenproducte wurden 1,5 Liter wasserfreier Basen erhalten. *(Ber. ch. Ges. III. 109.)*

* A. Kekulé und Th. Zincke zeigen, dass das *Chloraceten*, C_2H_3Cl, welches Harnitz-

Harnitzky bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethyldampf erhalten haben wollte, nicht existirt. Der Aldehyd wird durch das Chlorkohlenoxyd (wie auch durch Salzsäure oder durch Schwefelsäure) theilweise in Paraldehyd, und umgekehrt der Paraldehyd theilweise in Aldehyd (bis zur Herstellung des Gleichgewichts) umgewandelt. Aus dieser Thatsache erklären sich alle über das Chloraceten gemachten Angaben, soweit sie von Verff. untersucht wurden. *(Ber. ch. Ges. III. 129.)* — Durch *Condensation von Baldrianaldehyd*, $C_5H_{10}O$, hat Kekulé einen etwas über 190° siedenden Aldehyd, und aus diesem durch Oxydation die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ erhalten. Reines Aethylidenchlorid wirkt auf Aldehyd nicht ein; eine Condensation zu Crotonaldehyd, wie sie Paterno und Amato *(C.-Bl. 1869. 853)* angegeben haben, findet statt, wenn das Aethylidenchlorid Spuren Salzsäure enthält Spuren Salzsäure allein condensiren den Aldehyd gerade so, wie Chlorzink. Die flüssige Crotonsäure, welche Stacewicz *(C.-Bl. 1869. 851)* beim Erhitzen von Chloraceten, Chloressigsäure und Silber erhielt, ist wahrscheinlich blos durch Salzsäure zu Crotonaldehyd condensirter Aldehyd gewesen, der durch theilweise Oxydation saure Reaction angenommen hatte; die in dem Silbersalze vermeintliche *flüssige* Crotonsäure dürfte wohl *feste* Crotonsäure gewesen sein. Die Betrachtungen über die Constitution der Crotonsäure sind verfrüht, weil die experimentelle Grundlage noch nicht sicher steht. Die Wirkung des Chlorzinks als wasserentziehender Substanz beruht wohl darauf, dass die wässrige Lösung derselben neben viel wasserhaltigen auch eine gewisse Anzahl wasserfreier Moleküle enthält (im Gleichgewichtszustande), die gegenseitig das Wasser fortwährend austauschen; die wasserfreien entziehen anderen Körpern Wasser. Vielleicht lässt sich die Wirkung des Chlorzinks auch blos auf die der Salzsäure zurückführen. Der vegetabilischen Synthese liegt häufig der Ameisenaldehyd zu Grunde; zu eingehenden Speculationen über den Chemismus der Pflanzen reicht das Beobachtungsmaterial noch nicht aus. *(Ber. ch. Ges. III. 135.)*

* Versuche von E. Willigk über die *Oxydation des Paraffins* mit Salpeter-Schwefelsäure haben die Bildung von der Fett- (und Oxalsäure-)Reihe angehörigen Körpern ergeben. *(Ber. ch. Ges. III. 138.)* (Vergl. *C.-Bl. 1869. 305.)*

* V. Meyer hat gefunden, dass beim Schmelzen der Kalisalze von aromatischen Sulphosäuren mit ameisensaurem Natron die Gruppe SO_3K unter *Bildung* der entsprechenden *Carbonsäuren* durch Carboxyl ersetzt wird. So entstand aus benzolsulphosaurem Kali und ameisensaurem Natron (in gleichen Mengen) *Benzoësäure;* sulphobenzoësaures Kali, in welchem sich durch Cyankalium die Sulphogruppe nicht durch Carboxyl ersetzen liess, gab *Isophtalsäure.* Als Derivat des Mesitylens hat die Isophtalsäure die Stellung 1,3, die, nach dem beschriebenen Versuche, auch der Sulphobenzoësäure, und folglich allen Orthoderivaten der Benzoësäure zukommt; da nun die Paraderivate die Stellung 1,4 haben (Graebe), so bleibt für die Meta- (Salicyl-)Reihe nur die Stellung 1,2 übrig. Unter den Phenolabkömmlingen bezeichnet man diejenigen Verbindungen, welche in Hydrochinon übergehen können, also die Stellung 1,2 haben, als Orthoverbindungen; die Bedeutung der Bezeichnung Ortho- und Meta- ist demnach in der Phenolreihe eine andere, als in der der Benzoësäure, was eine Regelung der Nomenclatur nöthig machen wird *(Ber. ch Ges. III. 112.)*

* Bei der Einwirkung von *Brom auf Cuminsäure*, $C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\COOH\end{cases}$, bei 120—130°, erhielt Ed. Czumpelik eine bromirte Säure, deren Hauptmasse das Brom in der Seitenkette enthielt, und die bei der Behandlung mit alkohol. Kalilauge in die *Oxycuminsäure*, $C_6H_4\begin{cases}C_3H_6.OH\\COOH\end{cases}$, überging, deren Barytsalz in Warzen krystallisirt. Ein geringer Theil enthielt das Brom in der Hauptkette und stellte wahrscheinlich die Bromcuminsäure von Naquet und Louguinine, $C_6H_3Br\begin{cases}C_3H_7\\COOH\end{cases}$, vor. *(Wiener Sitzungsber. LX. 477.)*

Nach Ammann entsteht bei der Einwirkung von *Natriumamalgam auf Bittermandelöl* nicht blos eine einzige Verbindung, sondern zwei, nämlich Hydrobenzoïn (Schmelzp. 131,5) und ein in Wasser schwerer löslicher Körper vom Schmelzp. 118°. *(Ztschr. Ch. VI. 98.)*

* Nach J. Remsen und R. Fittig wird das *Piperonal*, $C_7H_5O_2 - CHO$ *(C.-Bl. 1869. 465)*, durch Natriumamalgam übergeführt in *Piperonylalkohol*, $C_8H_8O_3$, Hydropiperoïn und Isohydropiperoïn, $C_{16}H_{14}O_6$; die letzteren geben mit Chloracetyl, das Hydropiperoïn langsamer, beide das Chlorid $C_{14}H_{12}O_4Cl_2$, mit conc. Salpetersäure gleichfalls dasselbe Mononitropiperonal, $C_8H_5(NO_2)O_3$. Das Piperonal verhält sich gegen Wasserstoff also wie das Bittermandelöl und Anisaldehyd, die beiden ausser der Gruppe CHO in ihm enthaltenen Sauerstoffatome werden nicht angegriffen (auch die *Piperonylsäure* wird durch Natriumamalgam fast gar nicht verändert); die beiden Sauerstoffatome sind also nicht wie im Chinon gebunden. *Phosphorchlorid* verwandelt das Piperonal in das Chlorid: $C_7H_5O_2 - CHCl_2$, das beim Erhitzen mit mehr Phosphorchlorid in *Dichlorpiperonalchlorid*, $C_7H_3Cl_2O_2 - CHCl_2$, übergeht. Dieses giebt mit Wasser in der Kälte Dichlorpiperonal, $C_7H_3Cl_2O_2 - CHO$, welches beim Erhitzen mit Wasser den der Salicylsäure etc. isomeren Körper $C_7H_6O_3$ liefert,

der indess keine Säure, sondern wahrscheinlich der *Aldehyd der Protokatechusäure*, $\Theta_6H_3(H\Theta)_2 - \Theta H\Theta$ ist; er lässt sich ohne Nebenproducte zu Protokatechusäure oxydiren Die Piperonylsäure, $\Theta_8H_6\Theta_4$, zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Kohle und Protokatechusäure, $\Theta_7H_6\Theta_4$ (oder Brenzkatechin, $\Theta_6H_6\Theta_2$). Dem Piperonal ertheilen Verff. die Constitutionsformel $\Theta_6H_5 - \Theta - \Theta\Theta - \Theta H\Theta$. *(Ztschr. Ch VI. 97.)*

P. Bolley hat künstliches Alizarin aus der Fabrik von Meister, Lucius u. Comp. sublimirt, aus Alkohol umkrystallisirt und von Tuchschmidt analysiren lassen; derselbe fand 69,92 p. c. C und 3,34 H (ber. nach $C_{28}H_8O_8$ 70,00 C und 3,33 H). *(Schweiz. polyt. Ztschr. XIV. 189; Polyt. J. CXCV. 356.)*

* V Meyer stellt auf Grund bekannter Thatsachen und neuer Versuche die Ansicht auf, dass dem *Kampher die Constitution* $\Theta\left\langle\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta_8H_{14}\\ \Theta H\end{matrix}\right.$ zukommt; es liegt ihm ein Skelett von 6 Kohlenstoffatomen zu Grunde, die indess keine geschlossene Kette bilden, und in welches die übrigen 4 Kohlenstoffatome in Form von Seitenketten eingefügt sind. Die in der Formel enthaltenen beiden äusseren Kohlenstoffatome gehören dem Benzolkerne an; die Gruppe Θ_8H_{14} betrachtet Meyer als $\Theta.\Theta H_3 - \Theta H_2 - \Theta H_2 - \Theta\ \Theta_3H_7$, weil das Cymol, welches sich unter Wasserverlust aus dem Kampher bildet, als Methyl-Isopropylbenzol, $\Theta H = \Theta.\Theta H_3 - \Theta H = \Theta H - \Theta.\Theta_3H_7 = \Theta H$, aufgefasst werden kann. Es ergeben sich dann noch folgende Constitutionsformeln

$\Theta\Theta_2H$	$\Theta H(\Theta H)$	$\Theta\Theta_2H$
Θ_8H_{14}	Θ_8H_{14}	Θ_8H_{14}
$\Theta\Theta_2H$	ΘH_2	ΘH_3
Kamphersäure	Borneol	Kampholsäure.

(Ber. ch. Ges. III. 116)

Das beste, aber theure *Reductionsmittel des Nitrobenzols*, Eisenspäne und Essigsäure, hat Chalamel durch verkupferte Eisenspäne ersetzt. *(Polyt. J. CXCV. 376)*

* W. F. Gintl hat *Verbindungen des Ratanhins* dargestellt Mit Ammoniak konnte keine feste Verbindung erhalten werden; mit R. gesättigtes Ammoniakwasser enthielt auf 1 Mol. R je nach der Temperatur 14—19 NH_3. Die Verbindungen des R. mit den Alkalien, alkalischen Erden und mit Magnesia sind amorph; sie besitzen die allgemeine Formel $\Theta_{10}H_{11}M_2N\Theta_3$; das Barium- und das Natriumsalz enthalten 4 aq; metallärmere Verbindungen konnten nicht erhalten werden. Das Silbersalz, $\Theta_{10}H_{11}Ag_2N\Theta_3$, ist krystallinisch; vielleicht besteht auch $\Theta_{10}H_{12}AgN\Theta_3$. Das R. löst sich leicht in Kali- oder Natronlauge und den kohlensauren Alkalien, in doppeltkohlensauren beim Erhitzen unter Kohlensäureentwickelung, und wird aus diesen Lösungen durch Kohlensäure, vollständig aber erst bei Bildung doppeltkohlensauren Salzes, wieder abgeschieden. Aehnlich verhält sich das R. gegen die alkalischen Erden; auch das Bariumsalz wird durch Kohlensäure zerlegt. — Nur mit den Mineralsäuren giebt das R. feste Verbindungen; die Verbindungen mit organischen Säuren werden schon beim Erkalten der heiss bereiteten Lösung. völlig beim Verdampfen zersetzt Zusatz von viel Alkohol zersetzt die Verbindungen mit beiderlei Säuren fast vollständig unter Abscheidung von R. Das Salz $\Theta_{10}H_{13}H\Theta_3$, $NH\Theta_3$ besteht nur in Lösung; beim Concentriren, selbst im Vacuum, färbt sich die Lösung gelb und hinterlässt einen braunen Rückstand. Concentrirte Salpetersäure bildet aus dem R. eine Nitroverbindung; beim Erhitzen mit wenig rauchender Salpetersäure färbt sich R. rosenroth, rubinroth, blau, grün, vielleicht unter Umwandlung in einen isomeren Körper. Das krystallinische Salz $\Theta_{10}H_{13}N\Theta$, HCl lässt sich unzersetzt eindampfen und in ziemlich viel Alkohol lösen; viel Wasser oder viel Alkohol, namentlich aber Aether, zersetzt es. Das Platinsalz krystallisirt erst beim Verdunsten seiner Lösung im Exsiccator. Schwefelsäure bildet das durch Verdunsten nicht, aber durch Alkohol leicht zersetzbare Salz $\Theta_{10}H_{13}N\Theta_3$, $S\Theta_4H_2$; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure giebt das R. zwei Sulphosäuren. Das Salz $\Theta_{10}H_{13}N\Theta_3$, $P\Theta_4H_3$ krystallisirt erst aus dickem Syrup *(Wiener Sitzungsber. LX. 668)*

* Reindel vertheidigt sich gegen die Angriffe, welche Wyrouboff gegen Verf.'s Untersuchungen über die *Cyanverbindungen* gerichtet hat. *(Ztschr. Ch. VI. 147.)*

* Durch Fällen einer ammoniakalischen Silberlösung mit Kaliumferrocyanid, oder durch Einwirkung von Ammoniak auf feuchtes Silberferrocyanid, oder durch Digestion von Silberferridcyanid mit überschüssigem Ammoniak erhielt W. F. Gintl einen weissen krystallinischen, in Ammoniak sehr wenig und selbst in kochendem Wasser äusserst schwer löslichen Niederschlag von *Silberferrocyanid-Ammoniak*, Cy_6FeAg_4, 2 NH_3 + 6 aq. Der irisirende krystallinische Niederschlag, welchen Rhodankalium mit ammoniakalischer Silberlösung oder einer Lösung von Rhodansilber in Rhodankalium mit Ammoniak giebt, oder der sich beim Erkalten einer heiss bereiteten Lösung von Rhodansilber in Ammoniak abscheidet, erwies sich als *Argyrammoniumrhodanid*, $\Theta NS, Ag + NH_3 = \Theta NS, N\left\{\begin{matrix}H_3\\ Ag\end{matrix}\right.$; die Verbindung verliert an der Luft oder in Berührung mit Wasser leicht ihr Ammoniak. *(Wiener Sitzungsber. LX. 470.)*

Das *krystallisirte Natronhydrat*, $2 NaOH + 7 H_2O$, welches O. Hermes bei niederer Temperatur aus einer concentrirten Natronhydratlösung (1,365 Dichte) erhielt, bildete rhombische Prismen mit Winkeln von 98° an der vorderen Seitenkante, die an den schärferen Seitenkanten schwach abgestumpft sind. Sie sind glasartig, vollkommen durchsichtig und farblos und schmelzen schon bei 6°. Aus Lösungen von Natronhydrat, welche Chlornatrium, schwefelsaures und kohlensaures Natron enthalten, kann das krystallisirte Natronhydrat in ziemlicher Reinheit erhalten werden. *(Ber. ch. Ges. III. 122.)*

In Jodwasserstoffsäure bewirkt nach Ed. Meusel metallisches Kupfer, sobald in der Säure freies Jod auftritt, die Abscheidung von pulverförmigem *Kupferjodür;* ermässigt man die Reaction durch Schwefelwasserstoff, oder bringt man Kupferglanz in die Säure, so scheidet sich das Kupferjodür in schwach grünlichgelben, am Lichte dunkelnden Tetraëdern ab. Der Niederschlag, welcher entsteht, wenn Quecksilberjodid-Jodkalium mit salpetersaurem Silber gefällt wird, wird bei schwachem Erwärmen unter Wasser intensiv roth, beim Erkalten wieder gelb; der Niederschlag aus Jodkalium-Quecksilberjodid und einem Gemische von Kupfersulphat und schwefliger Säure ist bei 40° roth, bei 70° schwarz; ein chemischer Vorgang findet bei diesem Farbenwechsel nicht statt, die Niederschläge sind keine chemischen Verbindungen sondern Gemenge. Aus Jodmetallen (Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer) lässt sich das Metall vollständig durch Schwefelammonium abscheiden, wenn man sie in unterschwefligsaurem Natron löst. *(Ber. ch. Ges. III. 123)*

Eine Lösung von 0,1 Grm. reinstem übermangansauren Kali und 1 Grm. chemisch reinem Aetznatron in 0,5 Liter Wasser wird nach Böttger auf Zusatz der geringsten Spur eines *unterschwefligsauren* Salzes augenblicklich schön grün; diese Farbenwandlung kann zwar von tausend anderen oxydirbaren Stoffen hervorgerufen werden, kann aber in geeigneten Fällen zum Nachweise von Spuren eines unterschwefligsauren Salzes in schwefelsauren, unterschwefelsauren und *neutralen* schwefligsauren Salzen dienen. *(Frankf. Ztg., 26. Febr. 1870, No. 57. 2. Bl.)*

* Nach Frank Wigglesworth Clarke werden Einfach- und Doppelt-*Schwefelzinn*, wenn feucht und frisch gefällt, bei mässig langem Kochen mit überschüssiger *Oxalsäure* zersetzt, das Monosulphid in das unlösliche, krystallinische, oxalsaure Oxydul, das gelbe Disulphid vollständig gelöst. Käufliches Mussivgold wird von der Oxalsäure nicht angegriffen. Bei Gegenwart überschüssiger Oxalsäure kann das Zinn durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden. Die *Arsensulphide* werden selbst bei sehr langem Kochen mit Oxalsäure fast gar nicht angegriffen und ein paar Blasen Schwefelwasserstoff fällen das Arsen wieder. Die *Antimonsulphide* lösen sich etwas leichter, können aber durch Schwefelwasserstoff wieder vollständig gefällt werden. *Molybdäntrisulphid* scheint durch Oxalsäure gar nicht angegriffen zu werden. Die *Wolframsulphide* waren bald einmal ganz unlöslich, bald zersetzten sie sich vollständig und gingen zum Theil in Lösung. Auf dieses Verhalten der genannten Sulphide gründet Verf. eine Methode zur Trennung des Zinns vom Arsen, Antimon und Molybdän. *(Sill. Journ., [2.] XLIX. 48.)* — Nach F. Bellamy lassen sich Spuren *Eisen* oder *Kupfer*, namentlich im Trinkwasser, mit alkoholischer Campechenholztinctur (10—12 Th. Holz auf 100 Alkohol) *nachweisen*. Schüttelt man 20 Tropfen derselben mit 200 C.-C. Wasser, so wird die Flüssigkeit gelb bei vorwaltender Kohlensäure, rosaviolet beim Vorwiegen von Dicarbonat; taucht man einen Eisen- oder Kupferdraht in die Flüssigkeit, so wird die Färbung blau und ein blauer Streifen sinkt zu Boden Selbst bei 20millionenfacher Verdünnung lassen sich diese Metalle noch erkennen. *(J. pharm.; D. Ind.-Ztg. 1870. 88.)* — * M. Galetti empfiehlt, bei der *volumetrischen Bestimmung des Kupfers und Zinks* in Erzen mit Kaliumeisencyanür die das Eisenoxyd begleitenden Oxyde dieser Metalle in essigsaure Salze umzuwandeln und beschreibt das Verfahren ausführlich. *(Polyt. J., CXCV. 257.)*

Goessmann, C. A., Ueber das Kochsalz. *(Sill. Journ., [2.] XLIX. 78.)*

Ein bei Danville, Alabama, gefallener *Meteorstein* bestand nach der Analyse von J. Lawr. Smith aus nickelhaltigem Eisen, Olivin, Pyroxen, Eisensulphür, mit kleinen Mengen Schreibersit, Chromeisenerz und wahrscheinlich auch Albit. *(Sill. Journ., [2. XLIX. 90.)*

J. Barber hat die *Mineralquelle von Dorna Watra* (I.) und von *Pojana negri* (II.), in der Bukowina, analysirt und in 10000 Th. gefunden:

	I.	II.
Schwefels. Kali	—	0,050
Chlorkalium	0,189	0,612
Chlornatrium	—	0,157
Kohlens. Kali	0,113	—
„ Natron	0,308	4,194
„ Kalk	0,439	8,252
„ Magnesia	0,317	1,820

	I.	II.
Kohlensaures Eisenoxydul	0,656	0,312
Kieselsäure	0,429	0,830
Halbgb. Kohlensäure	0,772	6,443
Freie „	14,688	18,061

II. enthält ausserdem Spuren Strontium und kohlensaures Lithion. *(Wiener Sitzungsber., LX. 405.)* — In der *Jodquelle zu Roy* bei Freistadt in Schlesien fand J. Barber in 10000 Th.:

Chlornatrium	219,680	Kohlens. Magnesium	1,832
Chlorkalium	2,062	„ Eisen	0,505
Chlorcalcium	21,384	Freie Kohlensäure	0,594
Chlormagnesium	7,740	Kieselsäure	0,554
Brommagnesium	1,016	Organ. Substanz	0,432
Jodmagnesium	0,319		

(Wiener Sitzungsber. LX. 419.) — F. Gintl und Rochleder haben in dem Bitterwasser von Wteln in Böhmen (bei Brüx) gefunden in 1000 Th.:

Chlornatrium	0,308	Salpeters. Magnesia	1,055
Schwefels. Natron	2,656	Eisenoxyd, Thonerde, Salpetersäurerest	0,020
„ Kali	0,050		
„ Kalk	2,615	Kieselsäure	0,004
„ Magnesia	5,451	Organ. Substanz	0,693
		Kohlensäure	0,159

(Wiener Sitzungsber. LX. 463.)

* Richters, C., Ueber die Veränderungen, welche die Steinkohlen beim Lagern an der Luft erleiden. *(Polyt. J., CXCV. 315.)*

Bei der Wiederholung der Versuche von Blumtritt und von Doebrich über die *Absorption von Kohlensäure durch Eisenoxyd und Thonerde* fand Scheermesser, dass aus frisch bereitetem Eisenoxyd gegen 400, aus frisch dargestelltem lufttrockenen Thonerdehydrat 946—1480 Vol.-Proc. Kohlensäure durch Erhitzen auf 140° ausgetrieben werden konnten. Als Eisenoxydhydrat mit basisch phosphorsaurem Kalke und Wasser geschüttelt worden war, enthielt das Filtrat keine Phosphorsäure, wohl aber kohlensauren Kalk. Eisenoxydhydrat sowie Thonerdehydrat erhöhten wegen ihres Kohlensäuregehalts die Löslichkeit des kohlensauren Kalks und der kohlensauren Magnesia in Wasser. *(Ann. der Landwirthsch. X. 50.)*

Bert, P., Einfluss farbigen Lichts auf die Sensitive. *(C. r. LXX. 338.)*

* Liebig, J. v., Ueber die Gährung und die Quelle der Muskelkraft; 2) die Essiggährung; 3) die Quelle der Muskelkraft. *(Ann. Chem. Pharm., CLIII. 137.)*

Im *Blute eines Leukämischen* fand nach E. Reichardt's Berichte Scheermesser Leim, Ameisensäure, Essigsäure, Hypoxanthin und die vom Verf. *Albukalin* genannte Substanz, die Theile bei der Zersetzung von Eiweisskörpern durch Kalihydrat erhielt *(C.-Bl. 1867. 312)*; im Harne wurde kein Hypoxanthin gefunden. *(Jen. Ztschr. V. 389.)*

Das *Rhodankalium im Speichel* lässt sich nach Böttger noch leichter als durch Eisenchlorid mittels eines mit Guajaktinctur getränkten und durch eine verdünnte (0,002) Kupfervitriollösung gezogenen Papiers nachweisen; die benetzte Stelle bläut sich augenblicklich. *(Frankf. Ztg., 26. Febr. 1870, No 57. 2. Bl.)*

* Bessemer, Ausführung des Bessemerprocesses unter Hochdruck. *(Engineering 1870. 1; Polyt. J., CXCV. 331.)* — Bessemer, H., Neue Anordnung der Bessemer-Apparate. *(Polyt. J., CXCV. 246.)* — Lürmann, Fr., Ueber die Möglichkeit eines Gas-Hohofens. *(A. a. O. 254.)* — Ueber denselben Gegenstand E. Schinz *(a. a. O. 338)*

P. Havrez empfiehlt den *Wollschweiss*, der etwa $^1/_8$ vom Gewichte der rohen Wolle ausmacht, *zur Fabrication von Cyankalium und Blutlaugensalz;* derselbe wird mit einem Zuschlage von 50 p. c. Lederabfällen verarbeitet und das sich entwickelnde brennbare Gas gesammelt. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 85.)*

Nach J. Lawr. Smith verarbeiten einige Fabriken die Laming'sche Masse, welche zur Reinigung des Steinkohlengases gedient und die zuletzt gegen 40 p. c. Schwefel enthält, auf *Schwefelsäure.* Die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure wird am Besten dadurch bewerkstelligt, dass man, wie es in der Kuhlmann'schen Fabrik in Lille geschieht, Salpetersäure in gut regulirtem Strahle in die Kammer einfliessen lässt. *(Sc. Amer 1869. 274. 323; Polyt. C.-Bl. 1870. 331.)*

J. Major, W. Wrigth und G. H. Jones haben ein Verfahren angegeben, nach welchem *Bleiweiss* in kürzerer Zeit dargestellt werden kann, als bisher. Ueber das in Kammern auf Fächern liegende Blei circulirt erst Wasserdampf, dann Essigsäuredampf und endlich bei 60° Kohlensäure, Wasser und Essigsäure zuletzt unter Druck. Das rohe Bleiweiss wird nicht ausgewaschen, sondern es werden die „vorhandenen Bleisalze durch Ammoniakverbindungen zersetzt.“ *(Polyt. J. CXCV. 271.)*

Der galvanischen *Vernickelung* entstehen Hindernisse durch die Schwierigkeit, aus dem unschmelzbaren Nickel als positive Elektrode verwendbare Platten darzustellen.

Remington hilft diesem Uebelstande ab, indem er Nickel in der Flüssigkeit suspendirt, und dieses mittels Platin oder eines anderen unlöslichen Leiters mit der positiven Elektrode verbindet; oder indem er das die Lösung enthaltende Gefäss ganz oder theilweise mit Kohle oder einem anderen unlöslichen Leiter füttert, und auf diesem das Nickel ausbreitet; oder indem er eine auf diese Weise niedergeschlagene cohärente Nickelschicht als positive Elektrode benutzt. *(Gén. ind., 1870. 31; Polyt. J., CXCV. 374.)*

Jettel. Wl., Die Wirksamkeit des amorphen Phosphors bei den Sicherheitszündhölzern. *(Polyt. J., CXCV 369.)*

Grothe, H., Ueber das Bleichen der Wolle mit schwefliger Säure. *(Polyt. Journ., CXCV. 360.)*

Zur *Reinigung von bedrucktem Papiere* behufs seiner Verwendung zur Papierfabrication weichen J. Kircher und E. Ebner das Papier in Wasser mit 10 p. c. Aetznatron oder Aetzkalk ein, waschen es mit Wasser und behandeln es mit 10proc. Salzsäure. *(D. Ind.-Ztg., 1870. 88.)*

Phenylpapier zum Einpacken von Fleisch etc. fertigt man in derselben Weise, wie Wachspapier, aus einem geschmolzenen Gemenge von 5 Th. Stearinsäure, 2 Th. Phenol und 5 Th. Paraffin. *(Pharm. C.-Halle; Polyt. C.-Bl. 1870. 368.)*

In Russland ersetzt man die eichenen *Spiritusfässer* durch *emaillirte* aus weichem Holze. Die Fässer werden mit einem gekochten und halberstarrten Gemische von Leim (33 Pfd.), Galläpfelpulver (3 Pfd.), Glaspulver (6 Pfd.), Cäment oder gebranntem Kalk (5 Pf.) und Leinölfirniss (5 Quart) ausgestrichen. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 84.)*

Der von K. Rost dargestellte *Kitt (C.-Bl. 1870. 134)* ist früher schon von H. Hirzel und von Pollak empfohlen worden. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 78.)*

Oechsle, Th., Control-Thermometer, mit Alarmapparat. *(Pol. J., CXCV. 313.)*

Bock, C., Verbessertes Pyrometer. *(Pol. J., CXCV. 312.)*

Volpicelli, P., Ein photographisches Barometer (der Stand des Barometers wird auf einem über eine Rolle laufenden Papierstreifen photographirt). *(C. r. LXX. 334.)*

Beitrag zur Kenntniss der Opiumbasen,

von

O. Hesse.

Aus dem wässrigen Opiumauszug hat der Verf. mehrere neue Basen gewonnen, deren Darstellung in folgender Weise gelingt:

Der wässrige Opiumauszug wird mit Soda oder Kalk im Ueberschusse gefällt, die vom Niederschlage getrennte Lösung mit Aether geschüttelt und der ätherische Auszug mit Essigsäure versetzt. Nach Beseitigung des Aethers giesst man die saure Lösung in einem dünnen Strahle in mässig verdünnte Kali- oder Natronlauge, jedoch so, dass letztere stets im Ueberschusse ist und durch Umrühren ein Zusammenballen des sich ausscheidenden harzartigen Niederschlages (N) vermieden wird. Diesen trennt man nach 24 Stunden, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure und fällt es sogleich mit Ammoniak. Hierdurch entsteht ein flockiger Niederschlag. Die ganze Flüssigkeit wird ohne das Abgeschiedene erst abzufiltriren, mit Chloroform und dieses mit Essigsäure behandelt. Nach Entfernung des Chloroforms wird die saure Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt, wobei ein röthlicher, harziger, bald krystallinisch werdender Niderschlag entsteht, welcher das *Lanthopin* enthält. Nach 24 Stunden wird die gelbliche Lösung abgegossen resp. abfiltrirt und in das möglichst geringste Maass Kalilauge eingetragen. Dabei hat man zu berücksichtigen, dass sich in der Lösung essigsaures Ammoniak befindet und deshalb nur das Amoniak zur Wirkung kommen kann, während doch eine Kalilösung erzielt werden soll. Man thut daher wohl, sich die früher zugesetzte Menge Ammoniak zu notiren und danach die Menge Kalilauge zu berechnen, die allein zur Zersetzung des Ammoniaksalzes nöthig ist und um welche man mehr von der Lauge zu nehmen hat. Die erhaltene kalische Lösung ist durch abgeschiedenes *Codeïn* trübe; durch dreimal wiederholtes Ausschütteln mit Aether wird dieses vollständig beseitigt, da es bei weitem schneller an den Aether übergeht, als die übrigen Basen; die letzteren erhält man erst dann in dem Aether, wenn sie durch Salmiak frei gemacht werden. Verdunstet man die ätherische Lösung in einem hohen und engen Gefäss recht langsam, so wird als erste Krystallisation das *Laudanin* erhalten. Die Mutterlauge wird mit etwas Aether verdünnt und mit einer wässrigen Auflösung von Natrondicarbonat gewaschen, worauf sich bei fortgesetzter freiwilliger Verdunstung des Aethers sehr bald Krystalle von *Codamin* absetzen. Sobald eine Zunahme der Krystalle nicht mehr bemerkt werden kann, giesst man die Mutterlauge ab, führt die Basen derselben an verdünnte Essigsäure über und sättigt diese saure Lösung mit Kochsalz, wodurch das salzsaure *Mekonidin* gefällt wird, während die Salze einer *vierten Base* x vorzugsweise in Lösung bleiben. Der Mekonidinniederschlag, welcher

harziger Natur ist, wird wieder in kaltem Wasser gelöst unter Zusatz von etwas Essigsäure und dann abermals mit Kochsalz gefällt, welche Operation man noch einmal wiederholt. Endlich löst man das so gereinigte Salz in wenig kaltem Wasser auf, vermischt die Lösung mit einem Ueberschusse von Natrondicarbonat, schüttelt mit Aether aus, filtrirt die ätherische Lösung durch Thierkohle und lässt den Aether freiwillig verdunsten, worauf das Mekonidin als ein gelblicher Firniss zurückbleibt, der sich bei 90° sehr leicht austrocknen lässt.

Mekonidin $C_{21}H_{23}NO_4$ (gef. 71,28 — 71,40 C, 6,67 — 6,59 H, 4,12 N; ber. 71,38 C, 6,52 H, 3,96 N). — In obiger Weise dargestellt, bildet das Mekonidin eine bräunlichgelbe durchsichtige amorphe Masse, welche bei der Berührung in unzählige kleine Blättchen zerspringt und zu einem gelblichen Pulver zerreiblich ist. Schmelzpunkt 58°; nicht sublimirbar, bei hoher Temperatur unter Luftzutritt vollständig verbrennend; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform und Aceton. Die alkoholische Lösung bläut rothes Lackmus und neutralisirt Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure. Die Base selbst ist geschmacklos, ihre Auflösungen in verdünnten Säuren aber schmecken äusserst bitter. Aus essigsaurer Lösung wird das Mekonidin durch Kali- oder Natronlauge flockig weiss gefällt und löst sich im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf. Dieser Lösung kann es erst nach Zusatz von Salmiak durch Aether, Chloroform oder andere Extractionsmittel entzogen werden; durch Säure wird es aus der kalischen Lösung gefällt, aber durch weiteren Zusatz wieder gelöst. Ammoniak verhält sich etwas anders wie Kalilauge, indem es zwar das M. aus seinen Salzlösungen fällt und in sehr grossem Ueberschusse angewendet auch wieder löst, aber die Base beim Schütteln mit Aether oder Chloroform an diese leicht abgiebt. Ebenso verhält sich Kalk. Von Säuren wird das M. unter purpurrother Färbung zersetzt, und zwar von Schwefelsäure sehr rasch, von Essigsäure langsamer; Ammoniak erzeugt in diesen Lösungen einen schmutzig weissen, sehr veränderlichen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst das M. olivengrün, Salpetersäure orangeroth.

Das Mekonidin lässt sich von dem Rhöadin (vergl. C.-*Bl. 175*) namentlich durch sein Verhalten gegen Kalilauge unterscheiden, welche in Rhöadinsalzlösungen einen bleibenden krystallinischen Niederschlag erzeugt, während in Mekonidinsalzlösungen ein amorpher im Ueberschusse löslicher Niederschlag entsteht. Auch in der Zusammensetzung unterscheiden sich beide Körper (Rhöadin $C_{21}H_{21}NO_6$). Die Salze des M. sind sehr unbeständig. Das Platindoppelchlorid ist amorph, gelb und wird bald röthlich; bei 100° getrocknet, hat es die Zusammensetzung $C_{21}H_{23}NO_4,HCl + PtCl_2$ (gef. 17,87 — 17,94 — 17,96; ber. 17,65 Pt).

Laudanin $C_{20}H_{25}NO_3$ (gef. 73,21 C, 7,68 H, 4,38 N; ber. 73,39 C, 7,64 H, 4,28 N). — Die auf obige Weise dargestellte Base aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, bildet kleine sternförmig gruppirte, farblose, sechsseitige und an beiden Enden durch Domen begrenzte Prismen; leicht löslich in Benzin, Chloroform und kochendem Alkohol; schwer löslich in kaltem Alkohol und namentlich in Aether. (1:540 bei gewöhnlicher Temperatur.) Im amorphen Zustande, also frisch gefällt, bei Weitem leichter löslich. Geschmacklos, mit Säuren bitter schmeckende Verbindungen gebend. Schmelzpunkt 165°, beim Erkalten krystallinisch erstarrend, nicht sublimirbar. Kali und Ammoniak fällen das L. aus seinen Salzen in weissen amorphen Flocken, welche bald krystallinisch werden und im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich sind. Aus der ammoniakalischen Lösung lässt es sich durch Chloroform extrahiren, nicht aus der kalischen. In Eisenchlorid löst es sich mit smaragdgrüner, in concentrirter Salpetersäure mit orangerother, in concentrirter Schwefelsäure mit rosenrother Farbe. — *Salzsaures L.* Zarte farblose Prismen, leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Kochsalzlösung löslich. — *Chlorplatindoppelsalz* $C_{20}H_{25}NO_3, HCl + PtCl_2 + H_2O$ (gef. 18,04 Pt, 3,57 H_2O; ber. 17,90 Pt und 3,26 H_2O). Gelber amorpher Niederschlag, in Wasser, namentlich in siedendem erheblich löslich. — *Salzsaures L.-Quecksilberchlorid*, weisser Niederschlag, in kochendem Wasser etwas löslich, daraus in kugeligen Krystallaggregaten sich abscheidend. — *Jodwasserstoffsaures L.*, weisse Krystallaggregate, perlschnurartig aneinander gereiht, in kochendem Wasser leicht löslich. — *Jodwasserstoffsaures L.-Quecksilberjodid*, weisser amorpher Niederschlag, in kochendem Wasser schmelzend und schliesslich sich lösend; in Alkohol sehr leicht löslich. — *Rhodanwasserstoffsaures L.*, weisse Krystallwarzen, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich. — *Schwefelsaures L.*, hübsche Nadeln, concentrisch gruppirt, in Wasser noch leichter löslich, als die Chlorwasserstoffverbindung. — *Oxalsaures L.* krystallisirt in zarten, concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Codamin, $C_{19}H_{23}NO_3$ (gef. 72,77 C, 7,29 H, 4,35 N; ber. 72,84 C, 7,34 H 4,47 N). — Bildet aus Aether wiederholt umkrystallisirt grosse farblose, sechsseitige Prismen,

die meist durch Domen begrenzt sind; in Alkohol und Aether, sowie in kochendem Wasser leicht löslich, besonders leicht aber in Chloroform und Benzin. Alle diese Lösungen reagiren basisch, neutralisiren Säuren und bilden damit Salze, welche durchgehends amorph zu sein scheinen und bitter schmecken. Schmelzpunkt 121° C. Beim Erkalten amorph erstarrend. Bei hoher Temperatur zersetzbar. In concentrirter Salpetersäure löst es sich mit dunkelgrüner, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Letztere Lösung färbt sich beim Erwärmen erst grün, dann dunkelviolett. Ammoniak und Kalilauge erzeugen in den Codaminsalzlösungen einen weissen flockigen Niederschlag, der im Ueberschusse löslich ist. — Das *Chlorplatindoppelsalz*, $C_{19}H_{23}NO_3,HCl + PtCl_2$ (gef. 18,87, ber. 19,02 Pt) ist ein gelber, amorpher, in Wasser und Salzsäure schwer löslicher Niederschlag.

Lanthopin $C_{23}H_{25}NO_4$ (gef. 72,49 — 72,65 — 72,50 C, 6,64 — 6,69 — 6,76 H, 3,63 N; ber. 72,82 C, 6,59 H, 3,69 N). — Die oben erwähnte Methode der Darstellung gründet sich darauf, dass das Lanthopin die Essigsäure nicht neutralisirt, während die übrigen Basen damit neutrale Lösungen geben; deshalb fällt es, wie erwähnt, wenn man die essigsaure Lösung sämmtlicher Basen mit Ammoniak genau neutralisirt. Man reinigt es durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Behandeln mit Thierkohle, Fällen mit Kochsalz, Lösen in heissem Wasser, Abscheiden durch Ammoniak und Umkrystallisiren aus Chloroform. Weisses, aus mikroskopischen-Prismen bestehendes Pulver, oder bis 1 Ctm. lange Prismen, die federfahnenartig aneinander gelagert sind. In kaltem Alkohol kaum, in kochendem Alkohol sehr schwer löslich, ebenso in Aether und Benzin; leicht löslich in Chloroform; geschmacklos; Lackmusfarbe nicht ändernd. In Essigsäure sehr schwer löslich; auch Salzsäure wird nicht vollständig davon neutralisirt. Durch Kalilauge und Kalkmilch wird die Base aus ihren Salzlösungen niedergeschlagen und durch einen Ueberschuss der Fällungsmittel wieder gelöst. Salmiak bewirkt in diesen basischen Lösungen die Abscheidung des Lanthopins, welches hierin dem Morphin und Pseudomorphin gleicht (aber nicht wie diese mit Eisenchlorid eine blaue Lösung giebt). Chloroform extrahirt die Base nur aus der Kalk-, nicht aus der kalischen Lösung; aus letzterer erst nach Zusatz von Salmiak. Concentrirte Salpetersäure löst das Lanthopin allmälig mit orangerother, concentrirte Schwefelsäure mit schwach violetter Farbe. Bei 190° wird es braun und nach längerer Zeit zersetzt. *Salzsaures L.*, $C_{23}H_{25}NO_4$, HCl + $6H_2O$ (gef. 7,07 — 7,10 — 6,85 Cl, 20,26 H_2O; ber. 6,78 Cl, 20,63 H_2O). Aeusserst dünne, dem Narceïn ähnliche Krystalle, in Masse gallertartig erscheinend; in kochendem Wasser leicht löslich. — *Chlorplatinsaures L.*, $C_{23}H_{25}NO_4,HCl + PtCl_2 + H_2O$ (gef. 16,25 Pt und 3,58 H_2O; ber. 16,36 Pt u. 2,98 H_2O). Citronengelbes krystallinisches Pulver, in Wasser, Alkohol und Salzsäure nicht löslich. — *Jodwasserstoffsaures L.* Gelatinöser Niederschlag, in kochendem Wasser leicht löslich, beim Erkalten sich wieder als Gallerte abscheidend. — *Jodwasserstoff-L.-Quecksilberjodid.* Weisser amorpher Niederschlag, in heissem Wasser Anfangs schmelzend und dann sich lösend; auch in Weingeist sich lösend. — *Schwefelsaures L.* Aeusserst dünne Krystallnadeln, grosse Aehnlichkeit mit Narceïn.

Thebaïn. — Zusammensetzung übereinstimmend mit der von ANDERSON angegebenen Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ (gef. 73,22 C, 6,77 H; ber. 73,31 C, 6,75 H). Diese Base ist in dem oben mit (N) bezeichneten Niederschlage enthalten. Durch Lösen desselben in Essigsäure, Behandeln mit Thierkohle, Binden an Weinsäure, Umkrystallisiren des Tartrats aus wenig kochendem Wasser und Abscheiden mit Ammoniak erhält man sie vollständig rein. In diesem Zustande unterscheidet sich das Thebaïn wesentlich von dem, was man bisher unter Thebaïn verstand. Es krystallisirt in schönen farblosen, der Benzoësäure ähnlichen Krystallblättern (aus verdünntem heissen Alkohol) oder in soliden Prismen (aus starkem Alkohol); geschmacklos, bei 193° schmelzend, nicht sublimirbar; durch Kalilauge, Ammoniak und Kalk wird es aus seinen Salzlösungen in weissen, bald krystallinisch werdenden amorphen Flocken gefällt, welche sich in überschüssigem Ammoniak und Kalkmilch etwas lösen; Natrondicarbonat giebt einen weissen, aus kleinen Prismen bestehenden Niederschlag; leicht löslich in Alkohol, Benzin und Chloroform; fast unlöslich in kaltem Wasser; schwer löslich in Aether (1 : 140 bei 10°). Die Lösungen des Thebaïns bläuen Lackmus und neutralisiren Schwefelsäure; concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen es sofort, letztere mit rother Farbe. Verdünnte Schwefelsäure im Ueberschusse giebt zwei Zersetzungsproducte: das *Thebenin* und *Thebaicinsulphat*,

welche mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr die rothe Färbung geben (s. unten). — *Saures weinsaures Thebaïn* $C_{19}H_{21}NO_3, C_4H_6O_6 + H_2O$ (gef. 64,84 Thebaïn [direct bestimmt] und 3,65—3,75 H_2O; ber. 64,92 Thebaïn und 3,75 H_2O). Zarte weisse Prismen, leicht in heissem Alkohol und kochendem Wasser, schwer in kaltem Wasser löslich. (1 : 130 bei 20°); Lösung reagirt sauer und schmeckt bitter. — *Neutrales weinsaures Th.* wird erhalten, wenn man das saure Tartrat mit Thebaïn sättigt, das ungebundene Thebaïn mittels Aether wegnimmt und die Lösung bei gelinder Temperatur verdunstet. Amorpher Rückstand, in Wasser und Alkohol löslich, neutral reagirend. — *Unterschwefeligsaures Th.*, durch Wechselzersetzung des Tartrats mit unterschwefeligsaurem Natron erhalten. Kleine weisse Prismen, sehr leicht in kaltem Wasser und namentlich leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich. — *Jodwasserstoffsaures Th.*, durch Wechselzersetzung des neutralen Tartrats mit Jodkalium erhalten; äusserst zarte farblose Prismen in Wasser sehr leicht löslich. — *Neutrales oxalsaures Th.*, $2 C_{19}H_{21}NO_3, C_2H_2O_4 + 6 H_2O$ (gef. 8,81—8,68 C_2O_3, 13,83—13,65 H_2O; ber. 8,75 C_2O_3 und 13,14 H_2O), durch Behandeln der Base in alkalischer Lösung mit Oxalsäure erhalten. Weisse blumenkohlartig gruppirte kleine Prismen, bei 10° in 9,7 Th. Wasser und sehr leicht in Alkohol löslich; unlöslich in Aether. — *Saures oxalsaures Th.*, durch Zusatz von 1 Aequ. Oxalsäure zur concentrirten wässrigen Lösung des neutralen Salzes erhalten in grossen farblosen Prismen, welche sich bei 20° in 44,5 Th. Wasser lösen. — *Mekonsaures Th.* $2 C_{19}H_{21}NO_3, C_7H_4O_7 + 6 HO$ (gef. 57,85, C 6,19 H; ber. 58,06 C, 6,23 H; und ferner gef. 11,70 — 11,68 — 12,00, ber. 11,61 H_2O), erhalten durch Lösen von 2 Aequ. Th. und 1 Aequ. Mekonsäure in heissem Alkohol und Krystallisiren. Farblose, sternförmig gruppirte Prismen, leicht in heissem, weniger in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser löslich (1 : 304 bei 20°). Die Lösungen reagiren neutral. — *Chromsaures Th.* kleine gelbe Prismen. — *Salzsaures Th.*, $C_{19}H_{21}NO_3$, HCl + H_2O (gef. 84,67 Thebaïn, 9,46 Cl, 4,73 H_2O; ber. 85,08 Thebaïn, 9,71 Cl, 4,73 H_2O), grosse rhombische Prismen, Lösung neutral reagirend, bei 10° in 15,8 Th. Wasser löslich, Lösung allmälig gelb werdend, namentlich beim Kochen. Bei 100° verliert es sein Wasser (nach Anderson). — *Chlorplatindoppelsalz*, $C_{19}H_{21}NO_3$,HCl + $PtCl_2$ + $2 H_2O$ (gef. 17,52 — 17,80 — 17,99 — 17,68 Pt, 6,93 — 7,09 — 7,15 H_2O; ber. 17,84 Pt, 6,51 H_2O). Gelber amorpher Niederschlag, sich bald in hübsche orangenfarbene Prismen umsetzend; verlieren schon im Exsiccator, sehr leicht und vollständig bei 100° ihr Wasser (nach Anderson nur 1 H_2O).

Thebenin, $C_{19}H_{21}NO_3$. Diese Base entsteht, wenn man 10 Gr. Thebaïn mit 200 Gr. Salzsäure von 1,04 spec. Gew. bis zum Kochen erhitzt und sobald die ersten Dampfblasen auf der Oberfläche der Lösung erscheinen, den Kolben vom Feuer nimmt und die Lösung durch Eingiessen eines gleichen Volumens kalten Wassers abkühlt. Man erhält Krystalle, welche man durch Umkrystallisiren reinigt. Aus der wässrigen Lösung dieses salzsauren Salzes erhält man die freie Base auf Zusatz von neutralem schwefeligsauren Natron als einen weissen flockigen Niederschlag. Vollkommen amorph, unlöslich in Aether und Benzin, schwer löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Ammoniak, leicht löslich in Kalilauge, daraus durch Salmiak oder Säuren wieder abscheidbar; neutralisirt Salzsäure und Schwefelsäure. Sauerstoff wird rasch absorbirt, namentlich bei Berührung mit basischen Substanzen; die kalische Lösung wird dunkelbraun, durch Entstehung einer humusartigen, wie es scheint basischen Substanz. Concentrirte Schwefelsäure löst das Th. mit prachtvoll blauer Farbe auf. Auf Zusatz von Wasser verschwindet diese Färbung. Neuer Zusatz von concentrirter Schwefelsäure stellt sie wieder her. Obige Formel ist aus der Analyse der Salze abgeleitet. — *Salzsaures Th.*, $C_{19}H_{21}NO_3$, HCl + $3 H_2O$ (gef. 56,14 C, 6,95 H, 8,62 Cl; ber. 56,78 C, 6,97 H, 8,85 Cl), grosse, farblose, bitter schmeckende Krystallblätter, sehr leicht in kochendem Wasser und Weingeist, schwer (1 : 100) in kaltem Wasser löslich; in Salpetersäure unter Entwickelung von salpeteriger Säure mit orangerother Farbe löslich; scheint nicht giftig zu sein, während das salzsaure Thebaïn bekanntlich zu den stärksten Giften gehört. — *Chlorplatindoppelsalz*, bräunlichgelber, amorpher Niederschlag, bald dunkler werdend, schliesslich in eine grünbraune Masse übergehend. — *Quecksilberdoppelsalz* $C_{19}H_{21}NO_3$,HCl + HgCl + H_2O (gef. 20,12 Hg, 14,36 Cl, 3,62—3,25 H_2O; ber. 19,96 Hg, 14,17 Cl, 3,59 H_2O), sehr lange, farblose Prismen, meist fächerförmig aneinander gelagert; Krystallwasser entweicht vollständig im Exsiccator, bei 100° sehr leicht und schnell. — *Rhodanwasserstoffsaures Th.*, weisses, glänzendes Krystallpulver, schwer löslich in kaltem Wasser — *Schwefelsaures Th.* $2 C_{19}H_{21}NO_3, SH_2O_4 + 2 H_2O$ (gef. 4,94—4,45—4,27 H_2O, 10,69 SO_3; ber. 4,76 H_2O, 10,58 SO_3; ferner bei 100° getrocknet: gef. 63,45 C, 6,11 H, 3,86 N, 4,58 S; ber. 63,33 C, 6,11 H, 3,88 N, 4,44 S), wurde schon von Anderson bemerkt, als er Thebaïn mit Schwefelsäure von 1,300 sp. Gew. erwärmte. Rein erhält man es, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Thebenins mit etwas Schwefelsäure versetzt, wobei sich das Sulphat als ein weisses, aus Prismen bestehendes Krystallpulver abscheidet — *Oxalsaures Th.*, $C_{19}H_{21}NO_3, C_2H_2O_4 + H_2O$ (gef. 4,78—4,08 H_2O, 17,18 C_2O_3; ber. 4,29 H_2O und 17,20 C_2O_3; ferner bei 100° getrocknet: gef. 62,70 C, 5,50 H; ber. 62,84 C, 5,73 H), erhalten durch Fällung des salzsauren Salzes mittels Oxalsäure als grosse, farblose, atlasglänzende Krystallblätter; in kochendem Wasser etwas, in Alkohol gar nicht löslich.

Thebaïcin entsteht aus Thebaïn sowie aus Thebenin unter dem Einflusse starker Säuren, namentlich von Salzsäure, beim Kochen im Verlaufe weniger Minuten, und wird durch Ammoniak aus diesen Lösungen in Form eines gelben amorphen Niederschlags gefällt. Unlöslich in Aether, Benzin, Wasser und Ammoniak; schwer löslich in heissem Alkohol; daraus sich wieder amorph abscheidend. In Kalilauge leicht löslich und in dieser Lösung rasch Sauerstoff absorbirend; auch für sich schon sehr empfindlich gegen Sauerstoff. Concentrirte Salpetersäure löst es mit dunkelrother, concentrirte Schwefelsäure mit dunkelblauer Färbung. — *Schwefelsaures Th.*, amorph, harzartig. — *Salzsaures Th.*, amorph, harzartig. — *Salzsaures Th.-Quecksilberchlorid*, weisser, amorpher, flockiger Niederschlag. — Von der Analyse dieser Substanzen hat Verf. abgesehen, indess hält er dafür, dass das Thebaïcin isomer mit dem Thebenin ist.

Papaverin, $C_{21}H_{21}NO_4$ [nicht wie MERCK und ANDERSON angeben $C_{20}H_{21}NO_4$] (gef. 71,81 — 71,72 — 71,82 C, 6,02 — 6,06 — 5,97 H, 4,26 N; ber. 70,79 C, 6,20 H, 4,14 N). — Auch diese Base findet sich in dem oben mit (N) bezeichneten Niederschlage, und kann daraus abgeschieden werden, indem man denselben in überschüssiger Oxalsäure löst, wodurch man unmittelbar das oxalsaure Salz krystallisirt erhalten kann; besser aber ist es, man löst den Niederschlag erst in Essigsäure, beseitigt das Thebaïn durch Weinsäure, fällt die Mutterlauge des Tartrats mit Ammoniak und behandelt den harzigen Niederschlag mit wenig Alkohol, wobei sich derselbe allmälig in Krystalle umsetzt, während eine amorphe Base in Lösung übergeht. Man löst dann die Krystalle in überschüssiger Oxalsäure, und reinigt das Oxalat durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, bis es sich in concentrirter Schwefelsäure farblos löst. Dann wird die Oxalsäure durch Chlorcalcium entfernt, die Base aus Ammoniak gefällt und durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeiste rein erhalten. Farblose zarte Prismen, geschmacklos, ohne Wirkung auf Lackmus, leicht in heissem Alkohol, in Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Alkohol und in Aether (1 : 258 bei 10°) löslich; leicht löslich in Benzin, namentlich in warmem. Schmelzpunkt 147°; in hoher Temperatur färbt es sich röthlich und wird schliesslich zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure farblos löslich, bei erheblicher Erwärmung jedoch mit schwach violetter Färbung; beim Erhitzen der Lösung wird dieselbe dunkelviolet, wie eine ähnliche Lösung von Codamin oder Laudanin. P., welches nicht durch Oxalsäure vollständig gereinigt war, löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv dunkler Farbe. P. ist in Essigsäure löslich, neutralisirt dieselbe aber nicht; verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugen in dieser Lösung milchige Trübung und endlich Abscheidung des Chlorhydrats, resp. Sulphats und Nitrats. Kochsalz und Chlorcalcium wirken in ähnlicher Weise, nur wird das salzsaure P. abgeschieden, während salpetersaures Natron die Abscheidung des salpetersauren P. veranlasst. Bei einiger Verdünnung der essigsauren Lösung kann man das salzsaure und salpetersaure Salz in hübschen Krystallen erhalten. Kali und Ammoniak bewirken in der essigsauren Lösung eine harzige Fällung, welche bald krystallinisch wird und unlöslich im Fällungsmittel ist. Die in Folgendem beschriebenen Salze des Papaverins lösen sich alle in concentrirter Schwefelsäure ohne die bekannte blaue Färbung. Das salzsaure, salpetersaure und chlorplatinsaure Salz sind schon von MERCK, und das jodwasserstoffsaure Salz schon von HOW, und endlich das Platinsalz wiederholt von ANDERSON untersucht; doch lassen die Differenzen in den analytischen Resultaten eine nochmalige Untersuchung der Salze wünschenswerth erscheinen. *Salzsaures P.*, $C_{21}H_{21}NO_4$, HCl (gef. 9,31, ber. 9,16 Cl), grosse, wasserfreie Prismen in 37,3 Th. Wasser löslich bei 18°; Lösung reagirt sauer. — *Chlorplatinsaures P.*, $C_{21}H_{21}NO_4$, HCl + $PtCl_2$ + H_2O (gef. 17,15 — 17,21 Pt, 3,16 — 3,37 — 3,41 H_2O; ber. 17,15 Pt, 3,13 H_2O). Dunkelgelber Niederschlag, aus hübschen Prismen bestehend; nach dem Trocknen an der Luft seideglänzend. — *Salzsaures P.-Quecksilberchlorid*, $C_{21}H_{21}NO_4$,HCl + HgCl (gef. 19,42 Hg und 13,24 Cl; ber. 19,14 Hg und 13,57 Cl). Krystallisirt in rhombischen, farblosen, wasserfreien Blättchen. — *Jodwasserstoffsaures P.-Quecksilberjodid.* Blättrige farblose Krystalle, die in heissem Alkohol löslich, daraus beim Erkalten in der früheren Form wieder abzuscheiden sind. — *Rhodanwasserstoffsaures P.* Dünne farblose Prismen, sehr leicht in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser löslich; enthält kein Krystallwasser. — *Salpetersaures P.* wasserfreie Prismen. — *Saures weinsaures P.* zarte farblose Prismen, in Alkohol und Wasser leicht löslich. — *Saures oxalsaures P.*, $C_{21}H_{21}NO_4$, $C_2H_2O_4$ (gef 79,12 Papaverin und 20,36 $C_2H_2O_4$; ber. 79,59 Papaverin und 20,41 $C_2H_2O_4$), schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol löslich, ebenso in Wasser (1 : 388 bei 10°). — *Saures mekonsaures P.*, $C_{21}H_{21}NO_4$,$C_7H_4O_7$ + H_2O (gef. 3,89 —

3,36 H_2O; ber. 3,16 H_2O), wird erhalten, wenn man gleiche Aequivalente der Base und Säure in kochendem Weingeiste löst; beim Erkalten krystallisirt das Salz in kleinen Prismen. Schwer in Alkohol, und besonders schwer in kochendem Wasser löslich. Bei 100° verliert das Salz sein Krystallwasser (gef 60,76 C, 4,58 H; ber. für $C_{21}H_{21}NO_4$, $C_7H_4O_7$: 60,98 C und 4,53 H).

Die Untersuchung der oben erwähnten *Base* (*x*) ist aus dem Grunde unterblieben, weil nicht zuverlässige Resultate zu erwarten waren.

Alle diese Basen sind in sehr geringen Mengen im Opium vorhanden; beispielsweise wurden in einem türkischen Opium, welches 8,3 p. c. Morphin enthielt, nur 0,0058 p. c. Lanthopin, 0,0052 p. c. Laudanin und 0,0033 p. c. Codamin gefunden. Codamin und Laudanin sind besonders dadurch interessant, dass sie mit den wichtigsten Opiumalkaloiden, dem Morphin und Codeïn, in eine homologe Reihe gehören:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$
Codamin	$C_{19}H_{23}NO_3$
Laudanin	$C_{20}H_{25}NO_3$

Seitenglieder dieser Reihe sind Pseudomorphin, $C_{17}H_{19}NO_4$ und Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$. Andere homologe Opiumbasen sind Papaverin, $C_{21}H_{21}NO_4$ und Lanthopin, $C_{23}H_{25}NO_4$. Hieran reiht sich das Kryptopin, $C_{23}H_{25}NO_5$ [NB. welches sich nach den Versuchen des Verf.s nicht, wie irrthümlich angenommen wird, in Kalilauge löst, also weder mit Pseudomorphin, noch mit dem Lanthopin zu verwechseln ist; auch wird die Lösung des Kryptopins in concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen dunkelgrau], das Narceïn, $C_{23}H_{29}NO_9$; ferner das Rhöadin und Rhöagenin, $C_{21}H_{21}NO_6$. Hiernach lässt sich das Rhöagenin als *Dioxypapaverin*, und das Kryptopin als *Oxylanthopin* ansehen:

$$\underset{\text{Papaverin}}{C_{21}H_{21}NO_4} + O_2 = \underset{\text{Rhöagenin}}{C_{21}H_{21}NO_6}$$

$$\underset{\text{Lanthopin}}{C_{23}H_{25}NO_4} + O = \underset{\text{Kryptopin.}}{C_{23}H_{25}NO_5}$$

Ein Zwischenglied von Papaverin und Lanthopin konnte bis jetzt im Opium nicht aufgefunden werden. — Ob auch das Mekonidin in naher Beziehung zur Papaveringruppe, insbesondere zum Papaverin selbst steht, ist weder aus seinem Verhalten, noch aus seiner Formel ersichtlich. Uebrigens ist das Mekonidin homolog mit dem Alkaloid einer anderen Papaveracee, nämlich mit dem Sanguinarin, $C_{18}H_{17}NO_4$ [vergl. dagegen Naschold, *C.-Bl. 1870. 124*]. (*Ann. Chem. Pharm.. CLIII. 47.*)

Ueber die Bleisalze der Ameisensäure,

von

Prof. Barfoed.

Nach einer Mittheilung von Berthelot aus dem Jahre 1856 (*Ann. Chim. Phys. XLVI. 487.*) vermag ameisensaures Blei eine grosse Menge Bleioxyd direct zu lösen und damit ein lösliches und alkalisches Salz zu bilden, analog dem dreibasischen Acetate: „Ein dreibasisches Formiat C_2HO_3, 3PbO setzt sich in Form kleiner Krystallschüppchen ab, wenn man zu einer lauwarmen Lösung von ameisensaurem Bleie Ammoniak hinzusetzt, bis die Flüssigkeit sich trübt, und dann erkalten lässt. Das Salz bei 110° getrocknet enthält 89 p. c. Blei, die Formel verlangt 90 p. c." Der Verf. hat die basischen Formiate des Bleies genau untersucht und ist zu folgenden Resultaten gekommen.

Neutrales ameisensaures Bleioxyd. — Ueber dieses Salz ist in der Regel angegeben, dass es sich in 36 Th. kalten Wassers löst; der Verf. indess fand, dass es durchschnittlich erst in 63 Th. kalten und in 5,5 Th. siedenden Wassers löslich ist. Um die Löslichkeit in siedendem Wasser zu bestimmen, wurden in der Wärme Lösungen von einer

solchen Stärke bereitet, dass sie beinah gesättigt waren, dann in einem Kolben rasch eingekocht, bis sich während des Kochens auf dem Boden des Kolbens Krystalle absetzten, und zu diesem Zeitpunkt in gewogene Flaschen schnell decantirt. Es ergab sich im Durchschnitte ein Löslichkeitsverhältniss von 1: 5,5. — Verf. bemerkt beiläufig, dass eine Auflösung von neutralem ameisensauren Bleioxyd anhaltendes Sieden nicht verträgt; es entweicht nämlich Ameisensäure, welche blaues Lackmus röthet. Der zurückbleibende Theil hat eine alkalische Reaction angenommen und trübt sich an der Luft.

Zweibasisch ameisensaures Bleioxyd. $2PbO, C_2HO_3$ (gef. 14,11 $\bar{Fo}$, 85,75—85,6 PbO; ber. 14,23 $\bar{Fo}$, 85,77 PbO). — Entsteht, wenn eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung des neutralen Salzes in einer Flasche mit der aequivalenten Menge fein pulverisirtem Bleioxyd unter fleissigem Umrühren geschüttelt wird oder wenn man eine siedende 3—4 Mal so starke Auflösung von dem neutralen Salze mit Bleioxyd behandelt, dann in einer verschlossenen Flasche auf 100° bis zur vollständigen Klärung erhitzt und darauf langsam abkühlen lässt. Das basische Salz setzt sich dann in wasserhellen Krystallen ab, welche man nach dem Abgiessen der Mutterlauge durch schnelles Abspülen mit Wasser von etwas kohlensaurem Bleioxyd (durch Einwirken der Luft entstanden) befreit. Farblose, glänzende, schwere, nadelförmige, ein paar Mm. lange Krystalle, in der Kälte etwas mehr, in der Wärme etwas weniger löslich als das neutrale Salz; von diesem namentlich auch dadurch unterschieden, dass seine Auflösung stark alkalisch ist und mit Kohlensäure einen reichlichen Niederschlag giebt. In Weingeist unlöslich. Seine wässrige Lösung wird durch Zusatz der etwa sechsfachen Menge Weingeist nach 12—24 Stunden vollständig gefällt. Die Versuche über die Löslichkeitsverhältnisse ergaben im Durchschnitte für die gewöhnliche Temperatur das Verhältniss von 1 : 58,7, und bei 100° von 1 : 10. — Das Salz wird auch erhalten, wenn man zu einer Lösung von 2 Aequ. des neutralen Salzes 1 Aequ. Alkali hinzusetzt.

Dreibasisch ameisensaures Bleioxyd. $3PbO, C_2HO_3$ (gef. 10,16—10,13 $\bar{Fo}$, 89,84—89,86 PbO; ber. 9,96 $\bar{Fo}$, 90,04 PbO). — Entsteht durch Kochen einer Lösung des neutralen Salzes mit 2 Aequ. Bleioxyd. Löst man das neutrale in der 60—70fachen Menge Wasser, so bleibt das basische Salz vollständig in Lösung. Am besten reibt man das Bleioxyd nach und nach mit Wasser fein und setzt es allmählig hinzu. Um das Salz in fester Form aus der Lösung zu gewinnen, kocht man dieselbe entweder in einem Kolben ein, bis sie einen voluminösen krystallinischen Niederschlag abzusetzen anfängt und lässt sie dann in einem verschlossenen Glase auskrystallisiren, oder man setzt 3—4 Mal soviel Weingeist hinzu und lässt die Mischung stehen. Das Salz bildet ungefärbte, seidenglänzende, feine, nadelförmige Krystalle, welche oft in Gruppen vereinigt sind. Sie besitzen ein ausgezeichnet schönes zeolithähnliches Ansehen, solange sie von der Mutterlauge umgeben sind, aber nach dem Abgiessen derselben zerfallen sie wegen der Biegsamkeit der Nadeln. In kaltem Wasser lösen sie sich in dem Verhältnisse von 1 : 25,5, in siedendem wie 1 : 7,5. Die Lösung reagirt stark alkalisch und giebt mit Kohlensäure einen reichlichen Niederschlag. Bei anhaltendem Kochen verliert sie Ameisensäure, wie die Lösungen der vorhergehenden Salze.

Man kann das Salz auch dadurch erhalten, dass man die Lösung des neutralen Salzes mit $^3/_4$ Aequ. Natron behandelt. Löst man z. B. 20 Gr. neutrales ameisensaures Bleioxyd in 200 C. C. siedendem Wasser und setzt dazu unter stetem Kochen und allmählig 90 C.C. Normalnatron, so verhält sich diese Mischung ganz wie die aus dem neutralen Salze und freiem Bleioxyd dargestellte Lösung. Auch durch Ammon kann das Salz auf ähnliche Art gebildet werden; man muss indess mehr als 2 Aequ. Ammon gegen 3 Aequ. neutrales Salz anwenden.

Vierbasisch ameisensaures Natron, $4PbO, C_2HO_3$ (gef. 7,86—7,81 $\bar{Fo}$, 92,14—92,37 PbO; ber. 7,60 $\bar{Fo}$, 92,34 PbO). — Ensteht durch Kochen einer starken Lösung des dreibasischen Salzes mit reichlichem Bleioxyd oder durch wochenlange Einwirkung einer klaren bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung desselben Salzes auf Bleioxyd bei 100°. Das Salz ist weniger löslich als das vorhergehende; bei gewöhnlicher Temperatur löst sich 1 Th. Salz in etwa 90 Th. Wasser; in Weingeist ist es unlöslich. Man erhält es nach der oben beschriebenen Darstellung in Form eines voluminösen schmutzig gelben Niederschlags, welcher unter dem Mikroskope als ein Gemisch von kleinen farblosen nadelförmigen Krystallen und unverändertem Bleioxyd erscheint.

Die basischen, ameisensauren Bleisalze, welche selbstverständlich mit Kali- oder Natronsalzen solcher Säuren, die mit Bleioxyd unlösliche Verbindungen geben, Niederschläge hervorbringen, können ähnlich wie die basischessigsauren Bleisalze

zur Darstellung basischer Bleisalze jener Säuren angewendet werden. Dieser Gegenstand ist vom Verf. weiter verfolgt worden und stellt er spätere Mittheilungen darüber in Aussicht. Für jetzt erwähnt er nur, dass es ihm gelungen ist, ein *zweibasisch schwefelsaures Bleioxyd* darzustellen. Dasselbe entsteht als ein voluminöser aber durch und durch krystallinischer Niederschlag, wenn eine Lösung von zweibasisch ameisensaurem Bleioxyd einer warmen Lösung von überschüssigem schwefelsaurem Natron zugesetzt wird und zeigt sich alsdann unter dem Mikroskope in recht grossen, wasserhellen Nadeln, oder in schmalen, oft gezähnten oder klüftigen Blättchen. Aus einer kalten Lösung ausgeschieden ist es Anfangs unkrystallinisch geht aber durch Stehenlassen theils in klare Krystalle, theils in undurchsichtige mit kleinen Nadeln besetzte Körner allmälig über. Gegen Wasser verhält sich das Salz ungefähr wie das neutrale schwefelsaure Bleioxyd. Es ist also nicht ganz unlöslich darin, aber von Säuren, wie schwache Essigsäure u. dergl. wird es leicht angegriffen und giebt dann eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd u. dergl. Unter Abscheidung von gewöhnlichem schwefelsauren Bleioxyd beim Erhitzen schmilzt es leichter als das neutrale Salz, und nimmt dann eine gelbe Farbe an; aber durch Abkühlung wird es wieder weiss. Die Analyse führte zu der Formel $2PbO,SO_3$. — Auch die *Selensäure* bildet mit Bleioxyd ein *basisches Salz*, welches man erhält, wenn man eine warme Lösung von selensaurem Natron mit zweibasisch ameisensaurem Bleioxyd mischt. (*Journ. prakt. Chem. CVIII. 1.*)

Ueber das Phenylbraun,

von

Dr. P. Bolley.

Das Phenylbraun, Phénizienne, auch wohl nach dem ersten Darsteller Roth in Mühlhausen, *Rothein* genannt, bedarf für Seide und Wolle keinerlei Beize; die Farben sind echt und können zwischen Granatbraun und Rehbraun in allen Nüanzen des sogenannten Havanna abgestuft werden. Für die Darstellung dieses Körpers giebt es verschiedene Wege. J. Roth schreibt vor: auf 1 Th. Phenol werden 10—12 Th. Salpeterschwefelsäure (Gemisch aus 2 engl. Schwefelsäure und 1 Salpetersäure von 1,35 sp. Gew.) in kleinen Portionen aufgegossen, wobei man Erhitzung streng zu vermeiden hat. Man hört mit Zugiessen auf sobald sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Das Product wird in Wasser geworfen und der dabei entstandene braune Niederschlag gesammelt, gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Phenylbraun ist in kaltem Wasser löslich, in heissem weniger löslich: dagegen löslich in Aether, Alkohol, Essigsäure und noch besser in einem Gemisch von Essigsäure und Weinsäure. Es löst sich auch in Lösungen ätzender und kohlensaurer Alkalien. Erwärmt schmilzt es zu einer schwarzen, harzartigen Masse. Es soll aus zwei färbenden Körpern bestehen, einem gelben und einem schwarzen. — Nach Alfraise bereitet man zuerst Sulphophenylsäure, setzt zu einer verdünnten Lösung derselben salpetersaures Natron und dampft bis zur Extractdicke ein. Bei 100° C. bildet sich der braune Körper; er soll sich in 10 Th. heissen Wassers lösen, wäre demnach wohl nicht dieselbe Substanz, wie das Phenylbraun.

Der Verf. hat in Gemeinschaft mit Hummel aus Clitheroe in England Untersuchungen angestellt in der Absicht über die chemische Natur dieses Körpers einigen Aufschluss zu erlangen. Folgendes sind die Resultate seiner Beobachtungen:

Bei dem Zusammenbringen des Säuregemisches mit Phenol erhält man unvermeidlich zweierlei Producte, ein festeres, zuweilen zähharzartiges, zuweilen körniges, und eine tiefrothe Flüssigkeit. Wird die letztere in eine grössere Menge Wasser ausgegossen, so scheidet sich ein braunes feinkörniges Pulver ab: dies ist das Phenylbraun, wie es im Grossen dargestellt wird. Sowohl das von den Verf. dargestellte als auch das käufliche Phenylbraun zeigten ganz das gleiche Verhalten: ihre Eigenschaften wurden weder durch Lösen in Natronlauge und Wiederfällen mit Salzsäure noch durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser geändert. Beim langsam Erhitzen in kleineren Partieen geben diese rohen Substanzen ein ganz weisses, blättriges krystallinisches Sublimat ähnlich

der Benzoësäure, welches aber durch Lichtwirkung bald gelblich wird. Dasselbe ist in kaltem und warmem Wasser wenig, in heissem Alkohol ziemlich gut, in Aether leicht löslich. Die Lösungen färben die Haut stark gelb; Ammoniak löst den Körper mit gelber Farbe; auch Alkalien lösen ihn, er wird aber aus diesen Lösungen mit Säuren leicht wieder gefällt. Er schmilzt bei einer Temperatur, die nicht weit über der Siedehitze des Wassers liegt und erstarrt zwischen 108 und 108° C. Durch verdünnte Schwefelsäure und metallisches Zink liefert er eine rosenrothe, durch Ammoniakzusatz grün werdende Lösung. Durch Schwefelammonium wird die wässrige Lösung roth, mit wässriger Lösung von Cyankalium erhält man eine blutrothe Flüssigkeit. Die Analyse führte zu der empirischen Formel $C_{12}H_4N_2O_{10} = C_{12}H_4(NO_4)_2O_2$, wonach sich diese Substanz als *Dinitrophenol* herausstellt (gef. 19,20—39,18 C; 2,20—2,19 H, 15,11 N).

Das oben erwähnte zähharzartige oder körnige Product der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Phenylsäure wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure mehrmals ausgekocht. Beim Erkalten schieden sich spiessige Krystalle aus, Auch aus den kochenden wässrigen Extracten der festen braunen Masse liessen sich durch Erkalten Schüppchen erhalten und endlich wurden die verdünnten schwefelsauren Lösungen mit kohlensaurem Baryt abgestumpft, vom niedergeschlagenen schwefelsauren Baryt abfiltrirt, die gelbe Lösung eingedampft und der Rückstand in kochendem Alkohol aufgenommen und zum Krystallisiren gestellt. Das in spiessigen Krystallen ausgeschiedene Salz erwies sich als *dinitrophenylsaurer Baryt* und die gesammelten gelblichbraunen Flocken, welche sich aus der angesäuerten oder wässrigen kochenden Flüssigkeit beim Erkalten ausgeschieden hatten, ergaben beim Sublimiren ebenfalls farbloses Dinitrophenol.

Da das Dinitrophenol sehr stark gelb färbt, so nimmt es ohne Zweifel hervorragenden Antheil an dem Färbevermögen des Phenylbrauns. Seine Gegenwart in dem Phenylbraun erklärt aber namentlich die beobachteten explosiven Eigenschaften des Farbstoffs. Diese werden, wie man annehmen darf in stärkerem Maasse da vorhanden sein, wo sich mehr Dinitrophenol beigemengt findet und namentlich, wo vielleicht ein alkalisches Salz der Dinitrophenylsäure gebildet wird.

Dem braunen Körper, der neben Dinitrophenol gebildet wird, ist nicht so leicht beizukommen, d. h. seine Constitution ist schwerer zu ermitteln. In Folgendem giebt der Verf. indess auch darüber einigen Aufschluss: Wird Dinitrophenol in englishe Schwefelsäure eingetragen, so wird es in grossen Mengen gelöst. Beim Erwärmen der Lösung entwickelt sich reichlich Gas und die Flüssigkeit bräunt sich. Bisher war immer nur angegeben, es brauche zu dieser Reaction rauchender Schwefelsäure; weder das sich entwickelnde Gas noch die anderen Producte dieser Einwirkung sind bisher untersucht worden. Das entwickelte Gas besteht der Hauptsache nach aus Kohlensäure, der aber Stickstoff beigemischt ist. Wird die braun gewordene schwefelsauré Lösung in Wasser geschüttet, so scheidet sich eine dunkelbraune flockige Masse aus. Diese ist in Weingeist ziemlich leicht, in Alkalien sehr leicht löslich. Unter dem Mikroskope zeigt sich dieselbe amorph. Die Farbe ist tiefer braun, fast schwarz, wenn die Einwirkung der heissen Schwefelsäure länger dauerte. Wird dieser Körper, nachdem er gut ausgewaschen worden, in Aetznatron gelöst und der Lösung ein Ueberschuss von Alkohol zugesetzt, so fällt daraus eine braune, unkrystallinische Masse nieder, die nach dem Eindampfen einen braunen amorphen Körper darstellt, der in Wasser löslich, in Weingeist unlöslich ist. Diese Verbindung zeigt beim Erhitzen keine explosiven Eigenschaften; war der braune Niederschlag gut ausgewaschen, so ist auch ein Gehalt an Schwefelsäure in demselben nicht nachweisbar. Mehrere auf diese Art gewonnenen Präparate wurden in wässriger Lösung durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure zerlegt, ohne dass Schwefelsäure gefunden wurde. Wird diese Natronverbindung in Wasser gelöst und wenig Essigsäure zugesetzt, so färbt sie sich ziemlich hell weingelb und aus der Lösung wird durch verschiedene Salze, wie Salmiaklösung, salpetersaures Natron etc. das Salz wieder ausgeschieden.

Verf. hält es nicht für wahrscheinlich auf dem angegebenen Wege ein fest constituirtes Product zu gewinnen; jedoch spricht er mit Sicherheit aus, dass die von ihm erhaltene Substanz weder ein Nitroproduct noch eine Sulphoverbindung sei. Sie ist ohne Zweifel der andere Bestandtheil, der neben dem Dinitrophenol das Phenylbraun bildet. Löste sie sich nicht in Alkohol, so könnte man fast versucht sein, sie unter die humusartigen Substanzen einzureihen. Der Verf. will indess über die Frage, ob man die Verbindung von mehr charakteristischen Eigenschaften und constanterer Zusammensetzung erhalten kann, noch eingehendere Studien machen. (*Schweiz. polyt. Zeitschr. 1869. XIV. 140.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Rhöadin und Rhöagenin; von O. Hesse. (vergl. *C.-Bl. 1867. 33.*) Rhöadin krystallisirt aus kochendem Weingeist in farblosen dünnen, sternförmig gruppirten Nadeln, Röagenin unter gleichen Umständen in rectangulären Blättchen. Jenes löst sich in 1100, dieses in 1500 Th. Weingeist von 80 p. c. Aus essigsaurer Lösung wird Rhöadin durch Kali- oder Natronlauge in kleinen weissen Prismen gefällt; unlöslich im Fällungsmittel.

Jodwasserstoffsaures Rhöadin, $\Theta_{21}H_{21}N\Theta_6,HJ + 2H_2\Theta$ erhält man durch Wechselzersetzung von Jodkaliumlösung mit der Lösung des Rhöadins in Essigsäure. Es bildet weisse, fast mikroskopisch kleine Prismen, sehr schwer in kaltem, leicht löslich in kochendem Wasser, daraus beim Erkalten wieder in zarten, concentrisch gruppirten Prismen sich abscheidend. Die wässrige Lösung wird bei längerem Kochen roth, indem sie einen Theil der Base zersetzt und in Rhöagenin verwandelt. Auf Zusatz eines Tropfens Schwefel- oder Salzsäure wird sofort die ganze Menge der Base in dieser Weise zersetzt.

Rhöagenin entsteht, wenn man Rhöadin mit kalter verdünnter Schwefelsäure kocht; beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, welche im durchfallenden Licht braunroth, im reflectirten aber grün aussehen, ähnlich den Krystallen des salzsauren Rosanilins. Das Rhöagenin befindet sich in der Lösung und zwar bis zu 99 p. c. vom angewandten Rhöadin. (Hierbei entwickelt sich nicht, wie der Verf. früher angegeben hat, Kohlensäure.) Kleine, weisse Prismen und rectanguläre Blättchen. — *Oxalsaures Rhöagenin* erhalten durch Lösen der Basen in überschüssiger Oxalsäure und Entfernung der freien Säure durch Kalkwasser. Die neutrale Lösung setzt beim Eindampfen einen geringen Theil der Base ab, wird sauer und liefert endlich ein Oxalat in dünnen farblosen Prismen. — *Salzsaures Rhöagenin*, farblose concentrisch gruppirte Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Kochsalzlösungen. — *Jodwasserstoffsaures Rhöagenin*, kurze, schwere Prismen, ziemlich leicht löslich in kochendem, schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Jodkaliumlösung. Krystallwasserfrei. — *Salpeterfreies Rhöagenin*, grosse glasglänzende Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem Wasser schmelzend und sich darin theilweise auflösend.

In *Papaver Rhoeas* findet sich kein Rhöagenin; wenn solches aus dieser Pflanze abgeschieden wird, so ist es als ein Zersetzungsproduct aufzufassen. *(Ann. Chem. Pharm. CXLIX. 35.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

N° 12.

Chemisches Central-Blatt.

23. März 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

* Walenn, W. H., Zur Atomtheorie. *(Phil. Mag. [4.] XXXIX. 122.)*

* Andrews, Th., Ueber die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustands der Materien. *(Phil. Mag. [4.] XXXIX 150.)*

Becquerel, Die Entstehung elektrocapillarer Ströme in Knochen, in Nerven und Gehirn. *(C. r. LXX. 345.)*

Bromäthylen, Θ_2H_3Br (Siedep. 18°), wird nach Reboul in Berührung mit 3—4 Vol. bei 6° gesättigter Bromwasserstoffsäure schon in der Kälte (in 40 St.), schneller (in 15—18 St.) bei 100° im geschlossenen Gefässe *in Aethylenbromür*, $\Theta_2H_4Br_2$, verwandelt; das Product siedet bei 128—130° und erstarrt krystallinisch in Eis. Lässt man dagegen die Bromwasserstoffsäure nach dem Verdünnen mit $^1/_3$ Vol. Wasser bei 100° im verschlossenen Gefässe 20 bis 30 St. auf das Bromäthylen einwirken, so lässt sich eine bei 110° (740 Mm.) siedende Flüssigkeit abscheiden, die bei — 18° noch nicht fest wird, bei 10° eine Dichte von 2,129 besitzt und durch alkoholisches Kali oder Natriumäthylat unter Entziehung von Bromwasserstoff in Bromäthylen verwandelt wird: *Bromwasserstoff-Bromäthylen*, Θ_2H_3Br, HBr (gef. 84,9 und 85,0 Br, ber. 85,1). Aehnlich verhält sich das *Brompropylen*, Θ_3H_5Br; mit conc. Bromwasserstoffsäure giebt es *Propylenbromür*, $\Theta_3H_6Br_2$ (Siedep. 140—143°), mit verdünnter Bromwasserstoffsäure *Bromwasserstoff-Brompropylen*, Θ_3H_5Br, HBr (gef. 79,1 und 79,1 p. c. Br, ber. 79,2); letzteres ist eine farblose Flüssigkeit von 122° Siedep. (740 Mm.), 1,895 Dichte bei 9° und wird durch Natriumalkoholat oder alkoholische Kalilösung in Brompropylen zersetzt. Beide Bromhydrate wurden durch gesättigte Bromwasserstoffsäure bei 100° im geschlossenen Gefässe nicht verändert. Vielleicht giebt die Bromwasserstoffsäure mit den Kohlenwasserstoffen Θ_nH_{2n} dieselben Producte. Erhitzt man 1 Aeq. *Aethylbromür*, Θ_2H_5Br, mit 2 Aeq. Brom einige Stunden auf 170°, so entsteht nach Hofmann *Bromäthylbromür*, $\Theta_2H_4Br.Br$, das *mit dem Bromwasserstoff-Bromäthylen identisch* ist (Siedep. 110—112°; Dichte bei 10° 2,132); Natriumäthylat führt es in Bromäthylen über. Die Jodwasserstoffsäure giebt zu ähnlichen, wiewohl etwas verschiedenen Reactionen Anlass. *(C. r. LXX. 398.)*

* Beim Erhitzen von 1 Mol. Aethyldisulphid, Θ_2H_5S, mit 2 Mol. Jodäthyl, Θ_2H_5J, entstand nach A. Saytzeff unter Abscheidung von Jod *Triäthylsulphin*. *(Zeitschr. Ch. [2.] VI. 108.)*

Bei der Digestion eines Gemisches von 1 Mol. Chloracetyl und 2 Mol. Eisessig mit Natriumamalgam erhielt A. Saytzeff Essigäther *(Alkohol)*; aus Chlorpropionyl und Propionsäure in gleicher Weise bei 95—97° siedenden *Propylalkohol*, der bei der Oxydation Propionsäure und Propionaldehyd gab; aus Chlorbutyryl und Buttersäure (Siedep. 157—165°) bei 115—116° siedenden *Butylalkohol*, der sich zu normaler Buttersäure oxydiren liess. *(Ztschr. Ch. [2.] VI. 105.)* — Is. Pierre und Ed. Puchot haben den *Amylalkohol*,

Butylalkohol und *Propylalkohol* (aus Melassespiritus) in dreierlei Weise gereinigt (durch Entwässern und Rectificiren, durch theilweise Oxydation mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure, durch Regeneration aus dem bei der Oxydation entstandenen Aether), von den so gereinigten Producten dann den Siedepunkt, die Dichtigkeit, den Brechungsexponenten und das Verhalten im polarisirten Lichte bestimmt und gefunden, dass keiner der Alkohole durch die verschiedene Behandlung seine physikalischen Eigenschaften wesentlich geändert hatte, somit jeder frei von isomeren Beimengungen war. *(C. r. LXX. 354.)*

Aus Chloramyl und Natriummercaptid erhielt A. Saytzeff bei 157—159° siedendes *Aethyl-Amylsulphid*, das dieselben Oxydationsproducte gab, wie das aus Chloräthyl und Natriumamylmercaptid *(C.-Bl. 1866. 956)* dargestellte Amyl-Aethylsulphid. *(Ztschr. Ch. [2.] VI. 104.)*

M. Saytzeff setzte zu Zinknatrium ein Gemenge von 2 Mol. Jodäthyl und 1 Mol. Essigsäure-Anhydrid und konnte aus dem Producte durch Trocknen und Rectificiren ein bei 77 bis 80° siedendes *Keton*, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CO$, abscheiden; nebenbei entstanden, wahrscheinlich aus dem Keton und Zinkäthyl, zwischen 100—210° siedende Körper. Bei Anwendung von Jodmethyl statt Jodäthyl entstand gewöhnliches Aceton neben anderen bei 70—130° siedenden Producten. *(Ztschr. Ch. [2.] VI. 104.)*

Bromacetyl und Fünffach-Bromphosphor geben nach A. Samosadsky bei 140—150° neben höher siedenden Producten auch bei 140—150° siedendes *gebromtes Acetylbromid*, $CH_2Br(CO)Br$, Phosphorchlorid und Chloracetyl hauptsächlich bei 90—110° siedendes *gechlortes Acetylchlorid*, $CH_2Cl(CO)Cl$. *(Ztschr. Ch. [2.] VI. 105.)*

* Auf Grund seiner Untersuchungen erklärt W. Morkownikoff die *Butylomilchsäure*, *Acetonsäure*, *Dimethoxalsäure* und *Oxyisobuttersäure* für identisch; ferner die *Acetoessigsäure* von Wislicenus *(C.-Bl. 1869. 389)* für identisch mit der vom Verf. *(C.-Bl 1869. 384)* aus Propylenchlorhydrin erhaltenen *α-Oxybuttersäure*, $CH_3CH(OH)CH_2COOH$, und nennt sie jetzt *β-Oxybuttersäure*. Das in dem Butyrylchlorid bei Gegenwart von Jod durch Chlor ersetzte Wasserstoffatom ist dasselbe, welches in der Buttersäure gegen Brom umgetauscht wird und die aus dem Chlorbutyrylchlorid entstehende Oxybuttersäure aller Wahrscheinlichkeit nach *α-Oxybuttersäure*, $CH_3CH_2CH(OH)COOH$. Verf. theilt die Oxysäuren, entsprechend den Glykolgruppen, in 3 Gruppen (der 4. Glykolgruppe, den Pseudoglykolen, entsprechen keine Oxysäuren) und bespricht endlich noch die Bildung der Haloidhydrüre des Propylenglykols und die Constitution der Haloidhydrüre überhaupt. *(Ann. Ch. Ph., CLIII. 228.)*

* H. Byk hat die *Isobernsteinsäure* und eine Anzahl Salze derselben beschrieben; mit Brom bildet sie leicht Monobromisobernsteinsäure und setzt sich mit Jod wahrscheinlich in derselben Weise um. H. Kolbe knüpft hieran Betrachtungen über die Constitution der Isobernsteinsäure. *(Journ. pr. Ch. [2.] I. 19.)*

L. Darmstädter und A. Henninger liessen Chlorcyan auf Phosphorwasserstoff in ätherischer Lösung einwirken, und erhielten nach dem Abdunsten des Aethers einen in trockener Luft krystallisirenden Syrup, $P\left\{\begin{matrix}CN\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$, *Cyanäthylphosphin*. Rhombische, bei 49—50° schmelzende, unzersetzt flüchtige Tafeln, leicht löslich in Wasser, in Alkohol und in Aether. Mit oxydirenden Substanzen entwickelt es den Geruch nach Aldehyd oder Essigsäure. *(C. r. LXX. 404; Ber. ch. Ges. III. 179.)*

G. Hüfner fand, dass die (von Cahours, *C.-Bl. 1862. 806* und von Vrf., *C.-Bl. 1869. 159)* aus Bromcapronsäure und Ammoniak dargestellte *Amidocapronsäure* dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das *Leucin* (gef. 54,82 p. c. C, 10,13 H, 10,91 N; ber. 54,96 C, 9,92 H, 16,68 N), sich wie das Leucin bei circa 20° zu ungefähr 3,7—3,9 p. c. in Wasser löst und bei derselben Temperatur zu sublimiren anfängt, wie das Leucin. Aus Valeralammoniak (oder der Strecker'schen Basis $C_{15}H_{33}N_3$) dargestelltes Leucin krystallisirte in grossen, schimmernden, wie die der beiden anderen Leucine doppeltbrechenden Blättchen, löste sich bei 12° in 117,5 Th. Wasser (Amidocapronsäure in 48,8 Th.), sublimirte nur theilweise (bei 175°) und der Rückstand bräunte sich (Amidocapronsäure sublimirte bei 170°). Durch Kochen mit verdünnter Lösung von essigsaurem Kupfer gaben alle drei Leucine dieselbe tiefblaue, körnige, in Wasser unlösliche Verbindung $(C_5H_{10}.H_2N.COO)_2Cu$, und dasselbe salpetersaure Salz, $C_5H_{10}.H_2N.COOH, NO_3H$, in dichten, äusserst leicht löslichen Nadelbüscheln (gef. im Salze des Leucins aus Valeral 36,90 C und 7,16 H, im Salze der Amidocapronsäure 37,05 C, 7,40 H; ber. 37,11 C, 7,21 H). Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure entwickelten alle drei Leucine den Geruch nach Valeronitril und nach Baldriansäure. *(J. pr. Ch., [2.] I. 6.)*

Trockner *Traubenzucker* wird nach Al. Colley von Chlor bei 80° grünlich gefärbt, bei 112° verkohlt. Brom wirkt ähnlich, bei 80° platzen die Röhren; Jod wirkt in der Sonne oder bei 80° nicht ein. In Gegenwart von Wasser wird der Traubenzucker von Chlor angegriffen. Chloracetyl (5 Mol.) wirkt auf den Traubenzucker schon in der Kälte unter Ent-

wickelung von Salzsäure ein; das in Chloroform gelöste Product hinterbleibt nach dem Waschen mit Soda als farblose, halbflüssige, durchsichtige, geruchlose und bitterschmeckende Masse, löst sich sehr leicht in Alkohol, in Aether und in Chloroform, wenig in Schwefelkohlenstoff, nur spurenweise in Benzol und dreht $\alpha = +147$; einmal wurde es als ganz trockene Krystallmasse, $\Theta_6H_7(\Theta_2H_3\Theta)_4\Theta_5Cl$, erhalten: *Acetochlorhydrose.* Salpetersaures Silber scheidet aus der Substanz in alkoholischer Lösung das Chlor ab, beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Alkohol entwickelt sie den Geruch nach Essigäther, sie reducirt weinsaures Kupferoxydkali, schwärzt sich beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Gefässe, bleibt farblos und liefert Glykose beim Erhitzen in offenen Gefässen. Im Vacuum destillirt sie theilweise bei 150—240°; das Destillat ist der ursprünglichen Substanz ähnlich, dreht aber nur $\alpha j = +71°$. Neben den Acetochlorhydraten entsteht noch Essigsäure (1 Mol. auf 1 Mol. Zucker und 4 HCl). Der Traubenzucker enthält also 5 ersetzbare ΘH; das sechste Atom Θ könnte mit 2 Atomigkeiten an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein, was der Fall wäre, wenn der Zucker die Aldehydgruppe $\Theta H\Theta$, oder die Acetongruppe $\Theta\Theta$ enthielte, wogegen aber die Reactionen des Zuckers sprechen. Wahrscheinlicher verknüpft das Sauerstoffatom zwei verschiedene Kohlenstoffatome, wie in den Dialkoholen (Diäthylenalkohol), nur müssen die beiden dem complexen Radicale zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe von einander verschieden sein, da die Zahl der ausser in den Hydroxylen im Moleküle $\Theta_6H_7(\Theta H)_5\Theta$ enthaltenen Wasserstoffe eine ungerade ist. *(C. r. LXX. 401.)*

* Die Säure, welche Carstanjen *(C.-Bl. 1870. 2)* bei der Einwirkung von *Chromsäurechlorid* auf *Xylol* (aus Steinkohlentheer) erhielt, erwies sich bei näherer Untersuchung als die gewöhnliche Toluylsäure; die irrthümliche Angabe, dass sich auch Terephtalsäure gebildet habe, ist durch die ungemeine Schwerlöslichkeit der Toluylsäure in Wasser veranlasst gewesen; eine der Toluylsäure isomere, dem Isoxylol entsprechende Modification, konnte nicht aufgefunden werden. Das Oxydationsproduct des *Mesitylens* durch Chromsäurechlorid besass nicht blos die Eigenschaften, sondern auch die Zusammensetzung der Mesitylensäure, und auch das Kalk- und das Silbersalz waren mit denen der Mesitylensäure identisch. *Diphenyl* in Essigsäure gab Benzoësäure, *Phenol* neben amorpher gelber Substanz ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon, *Nitrobenzol* neben einer flüchtigen stark ätzenden Substanz einen Körper von den Eigenschaften der Trichlorbenzoësäure. Die Producte aus *Anilin* sind noch nicht isolirt worden. *(Habil.-Schrift. Leipzig 1870.)*

J. Christie hat in der Philos. Soc. in Glasgow die Behauptung aufgestellt, dass das *künstliche Alizarin* (von Perkins und von Meister, Lucius und Cp.) von dem natürlichen verschieden sei; das künstliche A. schmelze nicht beim Erhitzen und gebe erst bei 215° ein Sublimat, und zwar blos 15 p. c; mit künstlichem A. gefärbte Stoffe gäben an dünne Natronlauge Farbstoff ab; ausgesuchte Krystalle von künstlichem färben nur halb so stark, wie natürliches. Hogg bezweifelte die Reinheit des von Christie benutzten Präparats; die Färbung der Natronlauge rühre von einem anderen Farbstoffe her, die mit künstlichem A. gefärbten Stoffe hielten im Gegentheile das Seifen besser aus, selbst das Kochen (J. W. Young), als die mit natürlichem A. gefärbten. Nach Smith besitzen beide A. dieselbe Krystallform. *(D. Ind.-Ztg. 1870 96.)*

* J. Annaheim hat aus *Oxysulphobenzid* (nach einer Modification der Methode von Glutz dargestellt) durch Jodäthyl und alkoholische Kalilauge ein *Aethyloxysulphobenzid* ($\Theta_6H_4.\Theta\Theta_2H_5)_2.S\Theta_2$ dargestellt, und dieses durch rauchende rothe Salpetersäure in *Nitroäthyloxysulphobenzid*, ($\Theta_6H_3.N\Theta_2.\Theta\Theta_2H_5)_2.S\Theta_2$ verwandelt; Salzsäure und chlorsaures Kali führte das Oxysulphobenzid in *Tetrachloroxysulphobenzid*, ($\Theta_6H_2.Cl_2.\Theta H)_2S\Theta_2$, über. *(J. pr. Ch. [2.] I. 14.)*

Um die *dritte isomere Modification des Nitrotoluols* darzustellen, nitrirten F. Beilstein und A. Kuhlberg das Acettoluid (Schmelzp. 147) durch Salpetersäure von 1,475 Dichte, behandelten das Product, das prächtig citronengelbe, selbst in kochendem Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmelzp. 92° bildet, mit alkoholischer Kalilauge, und führten das isomere Nitrotoluidin, kleine, rothe, rhombische, in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 114°, in bekannter Weise in die Diazoverbindung, und diese in *Orthonitrotoluol* über; dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, schmilzt bei 66°, siedet bei 227°. Dichte bei 22° 1,168; wird durch Chromsäure zu Nitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 140°, Barytsalz mit 4 $H_2\Theta$) oxydirt. *Orthotoluidin* bildet eine wasserhelle, bei —13° noch nicht feste, bei 197° siedende Flüssigkeit; Dichte bei 25° 0,998; färbt sich an der Luft, giebt mit Chlorkalk und Salzsäure Farbenreaction. Ortho-Acettoluid bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln; Schmelzp. 65—65,5°, Siedep. 302—304°. *Dinitrotoluol*, aus Orthonitrotoluol und rauchender Salpetersäure dargestellt, bildet lange, feine, farblose, in Alkohol sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff schwerer lösliche Nadeln, Schmelzp. 60,5°. — Schwefelsaures Diazotoluol, aus salpetersaurem Metatoluidin, gab mit Jodwasserstoff Metajodtoluol, eine hellgelbe, bei 205° siedende Flüssigkeit von 1,697 Dichte bei 20°; gab mit Chromsäurelösung keine Säure, beim Nitriren ein flüssiges und ein festes *Jodnitrotoluol,* kleine gelbliche Nadeln von 98—99° Schmelzp. — Beim Reduciren der Nitrotoluole mit Zinn und Salzsäure entstehen höher siedende Nebenproducte: gechlorte Toluidine; Meta-

nitrotoluol giebt ein bei 29,5° schmelzendes, bei 241° siedendes Monochlortoluidin, das sich sehr leicht in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff löst; das salzsaure Salz bildet weisse dünne Blättchen, das salpetersaure grosse, dünne, viereckige, gestreifte Krystalle, bei 19° zu 3,712 Th. in 100 Wasser löslich. Die Diazoverbindung giebt mit Jodwasserstoff bei 240° siedendes Chlorjodtoluol. *(Ztschr. Ch.* [2.] *VI. 102.)*

* Die der Toluylsäure, aus Bromtoluol und Chlorkohlensäureäther *(C.-Bl. 1869. 495)*, beigemengte Säure erwies sich nach H. Wurtz als *Isotoluylsäure* (Schmelzp. 90°; das Kalksalz enthielt 2 $H_2\Theta$); beide Säuren entsprechen den isomeren Bromtoluolen. Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, und Chlorkohlensäureäther geben bei der Behandlung mit Natriumamalgam den Aether der *Dibenzylcarboxylsäure*, $\begin{array}{c}C_6H_5.CH_2\\ |\\ C_6H_5.CH.C\Theta_2H\end{array}$; Schmelzp. 84°; ihre Salze krystallisiren schwer. Der Bildung dieser Säure muss also die von Chlorbenzyl vorangehen, wofür spricht, dass sich beim Erhitzen von Benzylchlorid Salzsäure entwickelt, und dass bei jener ersten Reaction neben der neuen Säure auch Dibenzyl auftritt. Bei der Destillation mit Kalkhydrat liefert die Dibenzylcarboxylsäure Stilben, $C_{14}H_{12}$, und Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$. *(C. r. LXX. 350.)*

Flückiger, F. A., Identität von Beberin, Buxin, Paricin und Pelosin. *(N. Jahrb. Pharm., XXXI. 257.)*

Als *Aufgabe der Mineralchemie* stellt H. Kolbe die Erforschung der chemischen Constitution der Mineralien nach Analogie der Forschungen in der organischen Chemie hin, und giebt als Beispiel folgende Constitutionsformeln des Feldspaths:

$Si\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\Theta\\ \Theta\\ \Theta\end{array}\right\}Al\\ \Theta\;K\end{array}\right. + 2\,Si\Theta_2;$	$\begin{array}{l}Si\Theta\\ Si\Theta\end{array}\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\Theta\\ \Theta\\ \Theta\end{array}\right\}Al\\ \Theta\;K\end{array}\right. + Si\Theta_2;$	$(Si_2\Theta_4)\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\Theta\\ \Theta\\ \Theta\end{array}\right\}Al\\ \Theta\;K\end{array}\right.;$	$\begin{array}{l}\left(\left.\begin{array}{l}Si\\ Si\end{array}\right\}\Theta\right)''\\ (Si\Theta)''\end{array}\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\Theta\\ \Theta\\ \Theta\end{array}\right\}Al\\ \Theta\;K\end{array}\right.$
saures Silicat der Orthokieselsäure	saures Silicat der zweibasischen Kieselsäure	neutrales Salz der vierwerthigen $(Si_2\Theta_4)(\Theta H)_4$	neutrales Salz der normalen zweibasischen Kieselsäure in Doppelverbindung.

(J. pr. Ch. [2.] *I. 1.)*

* Schafarik, A., Neue Beobachtungen über den Diamanten von Dlaschkowitz (verbrennlich in Sauerstoff etc.). *(C. r. LXX. 397.)*

In 1000 Th. Wasser der Solfatare von Pozzuoli fand S. de Luca:

Schwefelsäure (SO_3)	1,473	Kali	0,017
Chlor	0,0085	Ammoniak	0,0135
Eisenoxydul	0,1105	Thonerde	0,335
Kalk	0,101	Kieselsäure	0,315
Magnesia	0,0225		

Ausserdem Spuren Natron, Mangan, Arsen und stickstoffhaltiger organischen Substanzen. *(C. r. LXX. 408.)*

Chevreul, Regnault, Balard, Fremy, Wurtz und Cahours geben einen Bericht über die von A. Houzeau über das *Ozon* und das *Wasserstoffsuperoxyd* ausgeführten (bekannten) Arbeiten. *(C. r. LXX. 369.)*

Bei anhaltendem Kochen von geglühtem Kupferoxyd mit Salmiak, wobei kein Ammoniak entwich, erhielt J. Tüttschew ein in Wasser unlösliches Pulver, das in der Zusammensetzung und den Eigenschaften dem *Atakamit* von Kopiapo 2 (CuCl + 3 CuO) + 9HO sehr nahe kam. Schwefelsaures Ammoniak und Kupferoxyd gaben ein dem *Bronchantit* sehr ähnliches Product. Die unlösliche Verbindung aus Kupferoxyd und kohlensaurem Ammoniak glich dem *Malachit*, die aus Kupferoxyd und salpetersaurem Ammoniak entsprach annähernd 2 (6 $CuONO_5$) + 15 HO. *(Ztschr. Ch.* [2.] *VI. 109.)*

* Roscoe, H. E., Ueber die Vanadinchloride (VCl_4, VCl_3, VCl_2) und das Vanadinmetall. *(Phil. Mag.* [4.] *39. 146.)*

* Rathke, B., Die Krystallform des trithionsauren und selentrithionsauren Kalis. *(J. pr. Ch.* [2.] *I. 33.)*

E. Bohlig zeigt, dass die Grünfärbung, welche nach E. Müller *(N. Jahrb. Pharm., XXXII. 92)* in einer Lösung von übermangansaurem Kali durch Natron- oder Kalilauge bewirkt wird, bei Anwendung von ganz reinen Laugen nicht eintritt; sie ist durch Gegenwart oxydirbarer Stoffe, gewöhnlich aber durch *unterschwefligsaures Natron* bedingt, von welchem ein Gehalt von 0,002 genügt, um mit 1 Tropfen Lauge die Reaction zu bewirken. Beim Filtriren oder beim Schütteln der Lauge unter Verschluss mit dem reinen Finger wird sie schon so weit verunreinigt, dass sie die Reaction giebt. *(Polyt. Notizbl. XXV. 65; vergl. C.-Bl. 1870. 164.)*

M. Siewert hat 6 Proben *Hopfen* analysirt, von denen 5 aus der Altmark, eine (VI.) aus Baiern (Grünhopfen) stammten, und gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Wasser	12,96	13,24	13,54	10,85	11,53	13,45
Sand	1,72	1,06	2,58	0,48	2,87	0,97
Asche	9,20	6,94	7,53	8,06	6,74	6,70
Organ. Substanz	77,02	78,76	76,35	80,61	78,86	78,88
In Alkohol löslich	13,50	20,00	19,60	18,00	25,50	23,00
Hierin Hopfenharz	9,78	11,66	12,00	13,82	16,70	18,40
Nach der Extraction mit Alkohol in Wasser löslich	8,56	11,50	11,00	12,50	12,00	12,50
Sofort in Wasser löslich { Gerbsäure	4,56	3,79	4,38	4,00	3,49	3,24
Sofort in Wasser löslich { Asche	4,56	5,18	4,53	4,82	5,16	5,18
In Wasser und Alkohol unlöslich	65,88	55,26	55,86	58,65	50,97	51,05

In 100 Th. Asche waren enthalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kieselsäure	13,53	13,81	16,17	14,89	15,58	10,69
Phosphorsäure	17,90	17,54	17,69	15,52	16,48	17,21
Schwefels. Eisenoxyd	1,12	1,32	2,00	1,27	2,26	1,62
Schwefelsäure	4,09	4,74	3,79	3,85	4,71	4,14
Chlor	2,06	2,01	1,30	2,60	2,50	0,84
Kalk	16,16	15,33	17,63	13,74	14,91	15,58
Magnesia	5,70	6,18	5,22	4,74	3,92	7,66
Kali	23,95	35,15	25,19	35,51	33,93	32,21
Natron	0,93	0,94	1,18	1,00	1,07	0,82
Kohlensäure (Diff.)	14,56	2,98	9,85	6,88	4,64	9,23

(Ztschr. ges. Naturw., XXXII. 13; D. Ind.-Ztg. 1870. 93.)

Hanbury, D., Historisches über die Manna. *(N. Rep. Pharm. XIX. 98.)*

Prillieux, Bildung von Eisschollen im Inneren der Pflanzen *(C. r. LXX. 405.)*; mit Bemerkungen von Trécul. *(A. a. O. 407.)*

Hofmeister, V., Fütterungsversuche mit Merino- und Southdown-Franken-Hammeln. *(Landwirthsch. Versuchsst., XII. 8 u. 81.)*

Das *Maltin* (Diastase, mit warmem Wasser bereiteter Malzauszug) verwandelt nach L. Coutaret in weniger als 1 Stunde Stärke in ein Gemenge von unverdauter Stärke, Dextrin und Glykose. Bedingungen sind: vorheriges Kochen des Stärkmehls, möglichst geringe Veränderung des Maltins und Gegenwart von Wasser (wenigstens 10 Th. auf 1 Th. gekochtes Stärkmehl), und eine Temperatur von 35—40°. Durch 1 Grm. Maltin können 1800—2000 Grm. Stärke verwandelt werden, doch ist die Zeit, in welcher die Umwandlung geschieht, abhängig von der Art des angewandten Stärkmehls. Das Maltin ist von der Speicheldiastase in physikalischer, chemischer und physiologischer Hinsicht nicht verschieden; von beiden verdauen gleiche Mengen dieselbe Menge Stärkmehl. *(C. r. LXX. 382.)*

G. de Cordova liefert unter dem Namen *Annatoin* einen Orleansextract, welcher nach A. Ott aus 82,66 p. c. Stärkmehl und Gummi, 5,00 Mineralsubstanz (hauptsächlich kohlens. Natron), 7,75 Wasser und 4,59 Farbstoff besteht. Das hellzinnoberrothe Pulver löst sich nicht in kaltem Wasser, aber in siedendem mit gelblicher Farbe und in Alkohol sowie in Alkalien leicht mit dunkelorange Farbe. Schwefelsäure färbt die Lösung blau, auf Wasserzusatz verschwindet das Blau wieder. Schwaches Chlorwasser greift die Farbe kaum an. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 98.)*

D. Cunze und H. Reichardt haben ermittelt, dass *organische Kalk-*, und noch besser, *Barytverbindungen* (Bernsteinsäure, Citronensäure, Metapektinsäure) sehr leicht von *Knochenkohle* aufgenommen werden, und dass sich solche Salze unter dem Einflusse der Knochenkohle bilden, woraus sich die Wirksamkeit des Kalks als Scheidemittel bei der Zuckerfabrication ergiebt. Magnesiasalze werden auch bei Gegenwart organischer Verbindungen nicht stark absorbirt. *(Ztschr. Ch., [2.] VI. 122.)*

Erfolge beim Raschetteofenbetriebe. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 74.)* — Reisebemerkungen über das Eisenhüttenwesen in den Vereinigten Staaten Nordamerikas. *(A. a. O. 81.)* — Kuppelwieser, Fortschritte in der Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl aus Roheisen. *(A. a. O. 82.)* — Literarische Notizen über die Stabeisen-Fabrication vom J. 1844—1858. *(A. a. O. 83. u. 89.)* — Müller, A., Härtemittel für Gussstahl *(Polyt. Notizbl. XXV. 55)*; über dasselbe: Schiersand *(D. Ind.-Ztg. 1870. 99.)*

Statt die Borsäure mit Soda in *Borax* überzuführen, schlägt F. Jean vor, sich dazu des billigeren krystallisirten Schwefelnatriums zu bedienen; beim Sieden der entsprechend zusammengesetzten Lösung entweicht der Schwefelwasserstoff vollständig. Bei der Darstellung des Borax aus Kalkborat erschwert das vorhandene schwefelsaure Natron und der Gyps die Krystallisation und bedingt namhafte Verluste; Jean schlägt daher vor, den borsauren Kalk erst mit Eisenerzen im Hohofen zu schmelzen und das erzeugte Boreisen mit

schwefelsaurem Natron in Borax und Schwefeleisen zu zerlegen. *(Monit. sc. XII. 128; D. Ind.-Ztg. 1870. 95.)*

R Böttger konnte die von Schobas *(C.-Bl. 1870. 81)* gemachte Angabe, trotz mannigfacher Abänderung der Mischungsverhältnisse, nicht bestätigen, dass nämlich *Berliner Blau aus seiner Lösung in Oxalsäure im Sonnenlichte* vollständig *gefällt* werde. *(Polyt. Notizbl. XXV. 80.)* — Becker, Th., Anwendung des Thons zur Verhütung der Bildung von *Kesselstein. (Pol. Notizbl. XXV. 68.)* — *Silberflecke* lassen sich, ausser durch Jod-Jodkalium oder Cyankalium entfernen durch Kupferchlorid (und das entstandene Chlorsilber durch Kochsalzlösung oder unterschwefligsaures Natron), oder (auch Dintenflecke) durch Benetzen mit Zinkvitriol oder Chlorzink und Waschen mit Seife. *(Muster-Ztg. XIX. 64.)* — Edridge, J. und J. Merret, Verfahren zum Verzinnen von Nadeln. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 98.)* — Sirsch, A., Beschwerung der Seide durch Zink. *(Ztschr. d. österr. Apoth.-Ver.; Fortschritt XXI. 88.)* — Müller, J., Unterschied des geraspelten Hirschhornes von dem geraspelten Knochen, und annähernd quantitativer Nachweis des letzteren im käuflichen Cornu Cervi raspatum seu tornatum des Handels. *(Arch. Ph. [2.] CXLI. 123.)* — Pusch, Th., Gerichtliche Analyse eines verfälschten Guanos. *(Arch. Pharm. [2.] CXLI. 129)* — Hess, R., Leuchtgas aus Wollfett. *(Musterztg. XIX. 66.)* — Schaper, K., Chem. Untersuchung des Labradorleberthrans. *(Arch. Pharm. [2.] CXLI. 121.)* — A. Gray empfiehlt das Naphtalin gegen Motten etc. *(Amer. J. Pharm.; D. Ind.-Ztg. 1870. 99.)* — Wagner, Wohlriechende Papierzünder mit Antiphosphormasse. *(Polyt. Notizbl. XXV. 64.)* — A. Lamy giebt ein *neues Thermometer* an, das sich auf die Dissociation der Verbindung $CaCl, 4NH_3$ gründet. Die Temperatur wird bestimmt durch Messen der Dampfspannung. *(C. r. LXX. 393; Bull. soc. chim. [2.] XIII. 116.)*

Ueber die chemische Constitution des Erlenfarbstoffes,

von

F. Dreykorn und E. Reichardt in Jena.

Frisches Erlenholz-Sägemehl von Alnus glutinosa wurde in einem Extractionscylinder mit kochendem Wasser erschöpft, die filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit getrennt. Jener, gut ausgewaschen, wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Hauptmasse des Farbstoffes war mit dem Schwefelblei niedergefallen. Das Filtrat davon enthielt wenig Farbstoff, aber ausserdem eine nicht unbedeutende Menge Phosphorsäure. Aus dem kalt ausgewaschenen Schwefelbleiniederschlage wurde der Farbstoff durch kochenden 90procentigen Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und die Lösung im Wasserbade vollständig getrocknet. Man erhielt eine braune, harzartige Masse, die nach dem Zerreiben ein rothbraunes Pulver darstellte. Die Analyse des bei 130° getrockneten Körpers ergab Zahlen, welche mit der Formel $C_{54}H_{28}O_{22}$ übereinstimmen. (Gef. 60,97—61,11 C, 5,48—5,39 H; ber. 61,37 C, 5,30 H). Der Farbstoff ist in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich; schwer in absolutem Alkohol, leichter in kochendem Wassser, in verdünntem Alkohol in jedem Verhältnisse. Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt mit der wässrigen Lösung des Farbstoffs keinen Niederschlag, jedoch erscheint ein solcher bei Zusatz von wenig Ammoniak. Dieser, Anfangs braun, färbt sich aber durch Reduction von Silber bald schwarzbraun. Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt einen braunen Niederschlag, der sich auf Zusatz von wenig Ammoniak rasch abscheidet und in viel Ammoniak wieder löst; schwefelsaures Zinkoxyd einen hellbraunen Niederschlag; neutrales Eisenchlorid eine schmutzig grüne Fällung; Chlorbarium, Chlorcalcium und schwefelsaure Talkerde auf Zusatz von wenig Ammoniak braune Niederschläge, die im Wasser z. Th. löslich sind; Brechweinstein Anfangs keine Fällung, erst nach einiger Zeit einen hellbraunen Niederschlag; Leim wird durch die Farbstofflösung gefällt. Stenhouse beschreibt *(C.-Bl. 1843. 853.)* einen aus Rinde von Alnus glutinosa dargestellten Gerbstoff, der weder mit Brechweinstein noch mit Leim Fällungen giebt, demnach nicht identisch ist mit dem aus dem Holz gewonnenen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rothbrauner Färbung auf; bei schwachem Erwärmen tritt Schwärzung ein; mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, bilden sich Oxalsäure und Kohlensäure. Bei längerem Erhitzen der Farbstofflösung mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich ein brauner harzartiger Körper ab; das Filtrat reducirt Fehling'sche Kupferlösung. Die alkoholische Lösung des Farbstoffes giebt mit Brom- und Jodlösungen erst

dunkel rothbraune Färbungen, dann braune Niederschläge. Hiernach darf man den Erlenfarbstoff als einen Gerbstoff ansehen; mit Leim giebt er eine Fällung, mit Eisenchlorid einen grünen Niederschlag und mit den Oxyden der übrigen Schwermetalle ebenfalls in Wasser unlösliche Verbindungen.

Bleiverbindung, $2PbO, C_{54}H_{26}O_{20}$ (gef. 30,30—30,20 PbO, 43,96—44,09 C, 3,61—3,78 H; ber. 30,42 PbO, 44,20 C, 3,55 H). Erhalten durch Fällen der heissen, wässrigen Gerbstofflösungen mit essigsaurem Bleioxyd. — *Silberverbindung*, $2AgO, C_{54}H_{26}O_{20}$ (gef. 35,4—35,4; ber. 31,24 AgO; der höhere Silbergehalt „erklärt sich durch die schon früher beobachtete Reduction von Silber"). Erhalten durch Fällen einer wässrigen Farbstofflösung mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, Zusatz von wenig Ammoniak und Trocknen bei 130°. — *Kupferverbindung* $3CuO, HO(C_{54}H_{26}O_{20})_2$ gef 10,10 CuO, 56,20 C, 4,72 H; ber. 10,38 CuO, 56,44 C, 4,61 H). Erhalten auf gleichem Wege aus schwefelsaurem Kupferoxyd und Trocknen des Niederschlags bei .30° — *Baryt-* und *Kalkverbindung*. In Lösungen von Chlorbarium oder Chlorcalcium giebt der Farbstoff auf Zusatz von wenig Ammoniak einen Niederschlag, der nur sehr wenig Kalk resp. Baryt enthält. Bezüglich dieser Basen hat der organische Theil des Niederschlages dieselbe Zusammensetzung, wie der reine Erlenfarbstoff (gef. 61,03 C, 5,50 H). — *Thonerdeniederschlag*. In Kalialaunlösung giebt der Farbstoff einen hellbraunen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung (3,7—8,8 Al_2O_3).

Spaltung des Erlenfarbstoffes. — Nach zwölfstündigem Kochen der alkoholischen Lösung mit vierprocentiger Salzsäure erhielt man einen harzartigen Körper, der bei 130° dieselbe elementare Zusammensetzung hatte, wie der Gerbstoff selbst (gef. 61,37 C, 35 H). Die über diesem Niederschlage stehende kirschrothe Flüssigkeit gab mit Wasser Flocken von fast der gleichen Zusammensetzung. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit reducirte Fehling'sche Lösung. — Verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) gab nach 24stündiger Einwirkung im Wasserbade einen harzartigen rothbraunen Absatz und eine klare weingelbe Flüssigkeit; letztere enthielt Zucker, und zwar wie die Analyse mit Kupferlösung ergab 18,87—19,05 p. c. auf 100 Th. der ursprünglichen Substanz berechnet. (Ein Gährungsversuch ergab indess nur 16,04 p. c.) Auch direct wurde der Zucker nachgewiesen, indem man einen Theil der weingelben Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt (zur Abstumpfung der darin enthaltenen Säure) behandelte, das Filtrat (zur Entfärbung) mit wenig Bleiessig versetzte, das Filtrat von dem hierbei entstandenen Niederschlage mit Schwefelwassertoff behandelte und endlich die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade eindampfte. Man erhielt einen etwas kratzend schmeckenden Syrup, der bei der Analyse 39,77 C und 6,94 H ergab. ($C_{12}H_{12}O_{12}$ verlangt 40,00 C, 6,67 H). — Der erwähnte harzartige Körper, welcher sich bei der Behandlung mit Schwefelsäure abgeschieden hatte, ergab bei 130° getrocknet $C_{46}H_{19}O_{13}$ (gef. 69,00—69,03 C, 5,13—4,47 H; ber. 69,17 C, 4,76 H) und über Schwefelsäure getrocknet $C_{46}H_{19}O_{13}$, 3HO (gef. 6,5—6,62, HO; ber. 6,34 HO). Dieser Körper ist in Wasser und Aether unlöslich, wenig löslich in Alkohol, in Natronlauge und Ammoniak mit schön hellrother Farbe löslich, daraus durch Ansäuern in Flocken abscheidbar; beim Stehen an der Luft wird die alkalische Lösung dunkler und scheidet schwarzbraune Flocken (wahrscheinlich Humuskörper) ab. Diesen Stoff nennt der Verf. *Erlenroth*, von welchem folgende Verbindungen dargestellt wurden. *Bleiverbindung* $2PbO, C_{46}H_{17}O_{11}$ (gef. 36,69—37,12 PbO, 45,50 C, 2,90 H; ber. 36,92 PbO, 45,69 C, 2,81 H). Erhalten aus essigsaurem Bleioxyd durch stark ammoniakalische Lösung des Farbstoffes; bei 130° getrocknet. — *Baryt-* und *Kalkniederschlag*. In Chlorbarium und Chlorcalcium giebt die ammoniakalische Farbstofflösung Niederschläge, in denen die Basen in Mengen enthalten sind, die auf keine einfache Verbindung schliessen lassen (gef. 1,8—2,08 CaO und 4,9—5,1 BaO.)

Die Spaltung des Erlengerbstoffes in Erlenroth und Zucker findet nach folgender Gleichung statt:

$$3(2HO, C_{54}H_{26}O_{20}) + HO = 3(2HO, C_{46}H_{17}O_{11}) + 2(C_{12}H_{14}O_{14}).$$

Diese Gleichung würde 22,1 Traubenzucker verlangen (gef. [s. o.] 16,04—19,05—18,87 p. c.).

Einwirkung von Alkalien auf den Erlengerbstoff. — Durch Behandlung mit schmelzendem Kali zersetzt sich der Erlengerbstoff, es entweicht brennbares Gas (zuletzt anscheinend reiner Wasserstoff). — Aus der erkalteten, in Wasser gelösten und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Schmelze scheiden sich braune Flocken und schwefelsaures Kali ab. Das Filtrat hiervon entwickelt

stark saure Dämpfe. Bei der Destillation desselben auf $^2/_3$ seines Volumens erhielt man im Destillate *Essigsäure*. Der Destillationsrückstand wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verjagt und die dicke Flüssigkeit nach einigen Tagen mit Wasser verdünnt. Wenig Bleiessig gab einen schmutzig braunen Niederschlag, der vernachlässigt wurde; das Filtrat dagegen mit essigsaurem Bleioxyd einen rein weissen Niederschlag (a) und ein Filtrat (b). Der Niederschlag (a) enthält *Protokatechusäure*. Er wurde in heissem Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme verdampft, wobei sie sich etwas dunkler färbte. Durch Behandlung mit Thierkohle konnte die Lösung grösstentheils wieder entfärbt werden. Die so erhaltene schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde im Vacuum verdunstet. Am Rande der Schale setzten sich dünne krystallinische Krusten ab, welche aus einem Conglomerat rhombischer Prismen bestanden. Sie liessen sich durch Umkrystallisiren aus Wasser farblos erhalten. Die Analyse ergab 48,61 C, 4,71 H; ber. 48,83 C, 4,65 H. Nach dieser Zusammensetzung sowohl wie auch nach den Reactionen, welche mit denen von Strecker (*Jahresber. Chem. 1861. 387*) und Hlasiwetz und Barth (*Ann. Chem. Pharm. CXXXIII. 348*) angegebenen übereinstimmten, erwiesen sich die Krystalle als Protokatechusäure. Sie sind in heissem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser und Aether weniger leicht löslich; die wässrige Lösung röthet Lackmus; mit Ammoniak färbt sie sich gelb, später braun; Eisenchlorid giebt eine dunkelgrüne Färbung, welche auf Zusatz von kohlensaurem Natron schön dunkelroth wird und diese rothe Farbe bei dem Ansäuren in Salzsäure wieder verliert: salpetersaures Silberoxyd wird in der Kälte nicht reducirt, jedoch beim Erwärmen oder auf Zusatz von Ammoniak; weinsaures Kupferoxyd auch beim Kochen nicht; essigsaures Bleioxyd giebt einen weissen Niederschlag, im Uebermaasse von Essigsäure löslich. Beim Verdunsten schiessen kleine körnige Krystalle an. Schmelzpunkt der Säure 195—197°; nach Hlasiwetz und Barth 199° — Das *basische Bleisalz* hat die Formel $2PbO,C_{14}H_4O_6 + PbO,HO$ (gef. 69,50 PbO, 17,23 C, 1,64 H; ber. 69,76 PbO, 17,51 C, 1,04 H). das *neutrale Bleisalz* $PbO,C_{14}H_5O_7 + 2HO$ (gef. 40,1; ber. 40,6 PbO).

In dem oben erwähnten Filtrate (b) wurde *Phloraglucin* nachgewiesen. Nach Entfernung des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff wurde das Filtrat bei gelinder Wärme eingedampft, der Rückstand, nachdem alle Essigsäure entwichen, wieder in Wasser gelöst und um etwa noch vorhandene Protokatechusäure zu entfernen, nochmals mit wenig essigsaurem Bleioxyd gefällt; das Filtrat von Neuem von Bleioxyd befreit, und im Vacuum eingedunstet. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich schwach gelb gefärbte rhombische Prismen aus der Flüssigkeit abgeschieden, welche sich durch Umkrystallisiren fast farblos herstellen liessen. Die Analyse ergab: $C_{12}H_6O_8 + 4HO$, d. i. die Formel des Phloroglucins (gef. lufttrocken: 44,15 C, 6,41 H; ber. 44,44 C, 6,17 H; bei 105° getrocknet: 22,31 HO; das mit 4 Aequ. Wasser krystallisirende Phloroglucin verliert bei 105° 22,22 HO). Auch die Reactionen stimmen mit denen des Phloroglucins überein. In Wasser, Alkohol und Aether löslich; aus der ätherischen Lösung krystallisirt wasserfreies Phloroglucin in sternförmig gruppirten Nadeln; Geschmack intensiv süss; mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung violet; Schmelzpunkt 220°.

Trockene Destillation. — Nach den Untersuchungen von Rochleder, Hlasiwetz, Eissfeldt und Ullik liefern die meisten Eisen grünenden Gerbstoffe bei der trockenen Destillation Brenzkatechin, die Eisen bläuenden dagegen und diejenigen, welche beim Behandeln mit Fermenten und Mineralsäuren Gallussäure geben, Pyrogallussäure. Nach des Verf. Untersuchungen findet sich unter den Destillationsproducten des Erlengerbstoffs Brenzkatechin. Als man nämlich 20 Gr. Gerbstoff in einer geräumigen Retorte erhitzte, gingen Anfangs ein dunkler Theer, später hellere Destillationsproducte über; das dabei auftretende Wasser reagirte sauer. Aus dem Theer hatten sich nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure kleine glänzende Krystalle ausgeschieden. Aus Mangel an Material konnte eine Elementaranalyse nicht ausgeführt werden. Die Reactionen stimmten indess mit den für Brenzkatechin angegebenen überein; in Alkohol und Wasser leicht löslich, weniger leicht in Aether; salpetersaures Silberoxyd und weinsaures Kupferoxyd werden reducirt; Eisenchlorid giebt dunkelgrüne Färbung, welche auf Zusatz von kohlensaurem Natron dunkel violet wird; Chlorkalklösung giebt grüne Färbung, später einen schwarzen Niederschlag, Schmelzpunkt 106° (reines Katechin bei 110—115°).

Die Resultate dieser Untersuchungen sind folgende: 1) mit Schwefelsäure spaltet sich der Erlengerbstoff in Erlenroth und Zucker; 2) mit Kalihydrat geschmolzen, giebt er Protocatechusäure, Phloroglucin und Essigsäure; 3) bei der trockenen Destillation bildet sich Brenzkatechin. Da Spaltungen auch durch Fermente veranlasst

werden, so ist es leicht denkbar, dass die beim Berühren des frischen Erlenholzes mit Luft auftretende rothe Farbe durch das Spaltungsproduct des Erlengerbstoffes, durch Erlenroth, veranlasst wird. (*Polyt. Journ. CXCV. 157.*)

Beiträge zur Kenntniss der Verbindungen gepaarter Cyanmetalle mit Ammoniak,

von

Dr. Wilh. Fr. Gintl. *

Ferridcyankalium bringt in neutralen oder schwach sauren Silberlösungen einen voluminösen, dunkelorangegelben Niederschlag hervor von der Zusammensetzung $Cy_{12}Fe_2Ag_6$. Das Verhalten dieses Körpers gegen Ammoniak ist von Kühn und Wittstein untersucht worden, doch stimmen die Angaben Beider nicht überein. Der Verf. kam zu folgenden Resultaten:

Bringt man das Ferridcyansilber in feuchtem Zustande mit kleinen Portionen Ammoniak zusammen, so ändert es seine Farbe in schmutzig Carminroth und wird gleichzeitig deutlich krystallinisch. Bei genügend grossem Ueberschusse von Ammoniak löst es sich auf. Einen gleich schmutzig carminroth gefärbten Niederschlag erhält man auch, wenn man eine mit so viel Ammoniak versetzte Silberlösung als nöthig ist, um eben eine klare Flüssigkeit zu bekommen, mit Ferridcyankalium fällt. Auch dieser Niederschlag löst sich in überschüssigem Ammoniak auf und zu demselben Resultate kommt man, wenn man eine von vorn herein mit starkem Ammoniaküberschusse versetzte Silberlösung mit Ferridcyankalium versetzt, in welchem Falle erst gar kein Niederschlag entsteht. Ueberlässt man eine solche ammoniakalische Lösung von Ferridcyansilber längere Zeit sich selbst, so wird sie trübe und setzt zuletzt, namentlich rasch unter Einwirkung des Lichtes einen feinpulverigen weissen Niederschlag ab, der sich als eine vorläufig noch nicht genau untersuchte Ferrocyansilber-Ammoniakverbindung erwies. Gleichzeitig ist Gasentwickelung (Stickstoff) bemerkbar. Die Abscheidung dieser Ammoniakverbindung wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt und bei Gegenwart einer genügenden Ammoniakmenge kann die Entwickelung von Stickstoff so stark werden, dass ein lebhaftes Aufschäumen der Flüssigkeit eintritt. Ausser dem Ferrocyansilberniederschlage entsteht in der Flüssigkeit noch eine andere Verbindung, welche sich namentlich dann, wenn man die Abdunstung des freien Ammoniaks beschleunigt (z. B. unter dem Recipienten der Luftpumpe) an der Oberfläche in Form kleiner Krystalle, die rasch zu Boden sinken, abscheidet. Unter besonders günstigen Umständen lässt sich fast der ganze Silbergehalt der Lösung in Form solcher Krystalle abscheiden, während sich dann von der oben erwähnten Ferrocyanverbindung nur wenig bildet. Diese lässt sich übrigens leicht durch Abschlämmen von den Krystallen trennen. Da letztere sich nur an der Oberfläche bilden und rasch zu Boden sinken, ist ein Wachsen derselben unmöglich.

Sie besitzen ungefähr die Grösse eines Mohnkörnchens, lassen sich, ohne Veränderungen zu erleiden, völlig trocknen, haben einen ausgezeichneten Glanz, zeigen im reflectirten Lichte eine dunkelbraune, fast schwarze Farbe, während sie im durchfallenden prächtig granatroth erscheinen. Sie sind ziemlich leicht zu einem dunkel orangerothen Pulver zerreiblich; sp. Gew. 2,42—2,47 (bei 14°). Sie gehören einer Verbindung von Ferridcyansilber mit Ammoniak an und sind identisch mit dem Körper, der durch Einwirkung von Ammoniak (Ferridcyansilberammoniak) auf feuchtes Ferridcyansilber oder durch Fällen einer schwach ammoniakalischen Silber-

---

* Vergl. *C.-Bl. 1870. S. 55.*

salzlösung mit Ferridcyankalium erhalten werden. Die Analyse beider Substanzen ergab die Formel $Fe_2Cy_6 + 6(AgCy) + NH_3 + aq = Fe_2Cy_{12}Ag_6 + 3NH_3 + aq$ (gef. in den Krystallen: 13,13 C, 18,42 N, 55,98—56,00 Ag, 10,44—10,41 Fe, 1,09 H; in dem Niederschlage 13,31 C, 18,43 N, 57,01 Ag, 9,98 Fe, 1,00 H; ber. 12,72 C, 18,55 N, 57 Ag, 9,91 Fe, 0,88 H).

Das *Ferridcyansilberammoniak* ist in kaltem und heissem Wasser fast völlig unlöslich; wird jedoch durch heisses Wasser unter Ammoniakverlust theilweise zersetzt, giebt an verdünnte Säuren das ganze Ammoniak ab und wird durch concentrirte Säuren in derselben Weise zersetzt wie das einfache Ferridcyansilber. Aetzende Alkalien zersetzen die Verbindung schon in der Kälte leicht in Ammoniak und graues Silberoxyd, während eine Lösung von Ferridcyanalkali resultirt. Bei längerer Einwirkung und beim Erhitzen wird Eisenoxyd abgeschieden und eine Lösung von Cyansilber-Cyanalkali resultirt.

$$Fe_2Cy_{12}Ag_6 + 3K_2O = 6(CyAg + CyK) + Fe_2O_3$$

Ammoniak in genügender Menge löst die Verbindung zu einer gesättigten gelb gefärbten Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erhitzen und unter Einwirkung des Lichtes, wie schon oben erwähnt, weisses Ferrocyansilberammoniak abscheidet, während Stickstoff entweicht:

$$6(Fe_2Cy_{12}Ag_6 + NH_3 + aq) = 9(Ag_4Cy_6Fe) + 3[(NH_4)_4Cy_6Fe] + 2NH_3 + 4N.$$

Diese Zersetzung findet übrigens auch schon ohne Ammoniaküberschuss bei Gegenwart von Wasser allein und unter der Mitwirkung von Licht oder Wärme statt. Ein Ueberschuss von Ammoniak dagegen wirkt, ähnlich wie Kaliüberschuss, noch weiter zersetzend, indem Eisenoxyd abgeschieden wird. Das lufttrockne Ferridcyansilberammoniak lässt sich ohne Gewichtsverlust auf 70—75° erhitzen. Bei hoher Temperatur färbt es sich dunkel, wird schmutzig braun, dann grün und endlich blau. Unter fortdauerndem Entweichen von Cyanammonium bleibt ein graubraun gefärbtes pyrophorisches Gemenge von Kohleneisen, Kohlensilber und Paracyan zurück, wobei Cyangas und Stickgas und ausserdem noch ein flüchtiges Zersetzungsproduct entweicht, welches alle Eigenschaften der *Azulmsäure* besitzt. Wenn man das Erhitzen in einer etwas längeren, einerseits zugeschmolzenen Glasröhre vornimmt, so sieht man an einigen Stellen der Röhre in den ersten Momenten die eigenthümlichen, Farrenkraut ähnliche Formen zeigenden Krystalle des Cyanammoniums auftreten, die jedoch bei fortgesetztem Erhitzen in Folge der Einwirkung des nun auftretenden Cyangases ihre Anfangs rein weisse Farbe rasch in Gelb und Braun ändern und endlich zu einer dunkelbraun gefärbten Masse, der sogenannten Azulmsäure zerfliessen. *(Wiener Sitzungsber. LIX. April 1869.)*

Ueber die Gewinnung der Fettsäuren in Verbindung mit dem Wollfette aus den Seifenwässern der Wollwäschereien.

Das sogenannte Suinterverfahren, nach welchem man die Seifenwaschwässer durch Kalkbrei fällt und den Niederschlag auf Leuchtgas verarbeitet, erfordert grosse Räumlichkeiten der Anlage. Das Trocknen der Kalkfettmasse kann nur in dünnen Lagen geschehen, erfolgt bei feuchter Witterung nur langsam und ist bei Winterszeit nur in erwärmten Localitäten ausführbar. Ueberdies setzt sich der Niederschlag nur langsam ab und bei dem stets variirenden Fettgehalte der Seifenwässer ist es schwierig, das richtige Verhältniss des Fällungsmittels zu treffen.

Ein rationelles Verfahren besteht in der Zersetzung der Waschwässer durch Schwefelsäure. Hierbei scheiden sich nicht nur die Fettsäuren der Seifenlösung,

sondern auch das von letzterer aufgenommene Wollfett vollständig in compacter, rahmähnlicher Masse ab. Diese *Scheidemasse*, kurzweg „*Wollfett*" genannt, bildet in gereinigtem Zustande im Fettwaarengeschäfte einen gesuchten Artikel. Die Herstellung desselben geschieht in vier Operationen: 1) Abscheidung der Fettsubstanz aus den Seifenwässern mittels Schwefelsäure; 2) Filtriren des Scheideschlammes; 3) Auspressen desselben; 4) Raffiniren (Läutern, Entsäuern, Bleichen). — Aus den Maschinen werden die Waschwässer in aus Tannenholz gefertigte Bassins gehoben, in welchen sie bei einer Temperatur von 30—35° R. anlangen. Ein solches Bassin ist von 2,70 Meter Länge, 1,73 M. Breite und 1,57 M. Tiefe, fasst bis zum Füllungsniveau 7000 Liter. Die Menge der zuzusetzenden Schwefelsäure richtet sich nach dem Alkaligehalte der Seifenlösung; man wendet indess stets einen geringen Ueberschuss an. Im Durchschnitte des Fabrikbetriebes sind 50 Pfund Schwefelsäure von 60° B. zur vollständigen Zersetzung von 7000 Liter Seifenwasser ausreichend und ergeben 390—410 Pfund, im Mittel also 400 Pfd. Fettschlamm (Pressteig), je nachdem man diesem Zeit lässt in den Filtertrögen — grobe mit Hanftuch gefütterte Körbe — abzutropfen. Zur Beschleunigung der Scheidung lässt man nach dem Zumischen der Säure $1^1/_2$ Stunde lang Dampf einströmen, bis das Thermometer 50—55° R. zeigt. Die durch Filtration hinreichend entwässerte teigige Masse wird in Hanftücher eingeschlagen und zwischen Platten nasskalt und dann unter Zuleitung von Dampf bis zum vollständigen Erschöpfen des flüssigen Inhalts ausgepresst. Man erhält ungefähr 50 p c. von dem Gewichte des Pressteiges an festem Rückstande, und eine gleiche Menge wässeriges Fett, welches in das Reservoir abläuft. Dieses Quantum reducirt sich durch verschiedene Operationen des Raffinirens noch um etwa die Hälfte seines Gewichtes, wonach ein Ausbringen von 25 Pfd. verkäuflichen Wollfettes aus 100 Pfd. Pressteig als durchschnittliche Norm des Fabrikbetriebes angenommen werden kann. Auf Seifenwasser bezogen würde man demnach aus obigen 7000 Litern in runder Zahl 100 Pfd. gereinigtes Wollfett erhalten.

Das wässrige Fett wird behufs der *Läuterung* in kupferne Behälter von $3^1/_2{}'$ Durchmesser and 5′ Höhe gebracht, welche in eiserne Gehäuse eingelassen sind. Man setzt je nach der Reinheit des Fettes den vierten oder fünften Theil seines Volumens Wasser und 2—3 p. c. seines Gewichts Schwefelsäure von 66° B. zu und erhitzt durch directe Dampfzuströmung zu mässigem Kochen (eine Stunde lang). Darauf lässt man einige Stunden absetzen, ersetzt die abgelaufene Flüssigkeit durch eine gleiche Menge reinen Wassers, erhitzt eine Zeit lang zu gelindem Kochen, lässt abermals 12 Stunden absetzen, und zieht nach Ablassung der wässerigen Schicht die klare Fettmasse ab. Das *Bleichen* nimmt man in mit Blei ausgekleideten Bottichen vor, die mit Rührapparat und Wärmeschlange versehen sind. Das wie angegeben entsäuerte Fett wird gelinde erwärmt, unter stetem Umrühren mit vierfach verdünnter Schwefelsäure, und hierauf portionsweise mit einer Lösung von chlorsaurem Kali (1 Th. Salz auf 3 Th. heissen Wassers) versetzt. Hierbei darf die Temperatur nicht über 45° steigen. Nach mehreren Stunden Ruhe setzt sich die gebleichte Fettmasse vollständig ab. Man wäscht sie mit reinem Wasser und zieht sie ab.

Das gebleichte Wollfett wird hauptsächlich in der Seifenfabrication gemischt mit Kokosnuss- und Palmenöl verwendet; ungebleichtes dient zu den wohlfeileren Seifensorten.

Erhitzt man das Wollfett und lässt es in starkwandigen bedeckten Gefässen sehr langsam erkalten, so findet eine Trennung desselben in feste und flüssige Masse statt, welcher Vorgang eine pecuniär sehr lohnende Ausscheidung des festen Fettkörpers ermöglicht. Zu dem Ende wird das Fett auf 60° R. erwärmt, in Holzbottiche von 3′ Durchmesser und 6′ Höhe gegeben und bis auf eine Temperatur von + 8 bis 10° R, in Kellerräumen allmälig abgekühlt. Um die Trennung möglichst vollständig zu erzielen, ist es nothwendig, dass eine sehr langsame Abkühlung stattfindet, weil sonst die feste Fettmasse keine dichte, an den Wandungen und auf dem Boden des Gefässes sich ablagernde Schicht von cohärentem Gefüge bildet und nur als ein Gerinnsel in der flüssigen Masse suspendirt erhalten wird, welches von dem flüssigen Theil nur schwer zu trennen ist. Dieser Trennungsprocess dauert in der warmen Jahreszeit, wenn man keine guten Keller zur Verfügung hat, 3—4 Wochen; bei niedriger Temperatur dagegen umhüllt man die Bottiche mit Strohmatten oder wollenen Decken, um eine zu rasche Erkaltung zu verhüten.

Nach Entfernung des flüssigen Theiles durch den am Boden des Bottiches befindlichen Abflusshahn wird die *feste* Fettmasse sofort dem kalten Auspressen unterzogen. Sie findet ihre Verwendung hauptsächlich zu Maschinenschmiere als Ersatz des Talges. Um derselben zu diesem Zwecke noch grössere Consistenz zu verleihen, digerirt man sie längere Zeit bei gelinder Kochhitze mit 3 p. c. Bleiglätte in derselben Weise, wie man bei der Bereitung von reinem Oelfirniss verfährt, lässt das erhärtete Wollfett einige Tage stehen und giesst es vom gebildeten Sedimente ab.

Das *flüssige* aus den Bottichen abgelassene, sowie das beim Kaltpressen verbleibende Oel giebt mit Zumischen von Petroleum sehr gutes Schmieröl, findet aber auch für sich unter dem Namen *Wollfetthran* in Oelfabriken guten Absatz.

Die oben erwähnten *Pressrückstände* ergaben bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

Wasser	10,66	Phosphorsäure	0,09
Fettsubstanz	34,74	Eisenoxyd u. Thonerde	0,99
Sonstige organ. Stoffe	22,37	Kalk	0,25
Feiner thoniger Sand	30,32	Magnesia	0,10
Lösliche Kieselerde	0,08	Alkalien	0,12
Schwefelsäure	0,28		100,00

Hiernach eignet sich dieses Material sehr vortheilhaft zur Darstellung von Leuchtgas. 100 Pfd. Pressrückstand liefern 469,25 Cubikfuss Gas. Da nun 100 Pfd. Steinkohle durchschnittlich 500 Cubikfuss Gas liefern, 8 Cubikf. Wollfettgas dagegen mindestens 10 Cubikf. Kohlengas entsprechen, so wird man keinen Fehler begehen, wenn man, alle Nebenumstände der Gasfabrication in Betracht gezogen, die Pressrückstände alsgleichwerthig mit guter Gaskohle bezeichnet. Erwägt man nun, dass in den Pressrückständen, welche 50 p. c. des zum Ausgangspunkte des Calcüls genommenen Pressteiges repräsentiren, nach obiger Analyse 34,74 p. c. Fettsubstanz enthalten sind, somit 17,37 p. c. des gesammten Fettgehaltes des Fabricationsmaterials nur zu secundärer Verwerthung gelangen, so ist allerdings das hier geschilderte Verfahren als ein sehr mangelhaftes, somit erheblicher Besserung fähiges zu bezeichnen. (*Polyt. Journ. CXCV. 173*)

Ueber einige Eigenschaften des galvanisch niedergeschlagenen Eisens,

von

R. Lenz.

Das galvanisch niedergeschlagene Eisen zeichnet sich vornehmlich durch Härte, Farbe, Gefüge und Gasgehalt aus. Die zur Untersuchung verwendeten Proben wurden nach Klein's Methode aus mit schwefelsaurer Magnesia gemischter Eisenvitriollösung durch schwache Ströme gefällt und die Lösung durch kohlensaure Magnesia neutral erhalten. In diesem Falle besitzt der Niederschlag ein schönes feinkörniges Gefüge, welches unter dem Mikroskope keine Krystallisation zeigt. Die Farbe ist ein weiches helles Grau, die Härte 5,5, d. h. das Eisen ritzt Apatit und wird von Feldspath geritzt. Während des Niederschlagens, selbst auf einer starken Kupferplatte (Daguerrentypplatte), krümmt sich letztere, sobald die Eisenschicht eine gewisse Dicke erreicht und zwar so, dass die concave Seite der anderen Elektrode zugekehrt wird. Ist die Kupferplatte zu dick, oder die Eisenschicht zu dünn, so findet eine Krümmung zwar nicht statt, indess besteht doch die Neigung dazu, was sich beim Ablösen der Eisenschicht bemerklich macht. Die Krümmung geht immer so vor sich, dass eine cylinderförmige Fläche gebildet wird mit horizontal gestellter Axe. Wird das Eisen auf einer polirten Fläche langsam reducirt, so zeigt es bei geringer Dicke eine fehlerlose Oberfläche von sammetartigem Aussehen; bei grösserer Dicke zeigen sich Blasenbildungen, kenntlich als kleine Vertiefungen von ovaler Gestalt.

— Beim Glühen über Kohlenfeuer verliert das Eisen mehrere dieser Eigenschaften. Die Härte sinkt bis zu 4,5 und während das Eisen in frisch gefälltem Zustande ausserordentlich brüchig war, gewinnt es jetzt die entgegengesetzte Eigenschaft in sehr hohem Grade. Frisch gefällte dünne Blättchen lassen sich leicht zwischen den Fingern zerreiben, dagegen ist es nach dem Glühen ganz unmöglich, sie zu zerbrechen; wohl lassen sie sich zerreissen oder mit der Scheere wie Bleifolie schneiden, aber Brechen gelingt selbst dann nicht, wenn man das Eisen wiederholt an derselben Stelle hin und her biegt oder mit dem Falzbeine streicht. Die Eisenplatte erweist sich selbst widerstandsfähiger als Papier bei dergleichen Manipulationen. Beim Glühen im Vacuum oder in einer von Sauerstoff freien Atmosphäre, wird das Eisen so weiss wie das zu Gefässen verarbeitete Platin. Das geglühte Eisen rostet schnell sowohl an der Luft als in ausgekochtem Wasser; in letzterem Falle färbt sich das Wasser schon nach wenig Minuten sichtbar grün und bedeckt sich nach einigen Stunden an der ganzen Oberfläche mit Rost, während auf einem ungeglühten Niederschlage unter gleichen Umständen nur wenig Rostflecken bemerkbar waren. Während des Rostens findet eine Gasabsorption und wahrscheinlich auch eine Wasserzersetzung statt. — Auch elektrisch verschieden verhalten sich das geglühte und ungeglühte Eisen. Der Verf. bildete sich galvanische Elemente aus Aetzkalilösung und zwei eisernen Platten, von denen die eine geglüht, die andere ungeglüht war; oder es wurde an Stelle der einen oder der anderen bald eine Kupfer-, bald eine Zinkplatte genommen. Die Stärke des Stromes wurde galvanometrisch bestimmt und da bei den Versuchen die Platten immer gleichen Abstand von einander hatten, so darf das Resultat der galvanometrischen Messung als Maass der elektromotorischen Kraft gelten. Man fand

		Ablenkung der Magnetnadel.
Geglühtes Eisen gegen	ungeglühtes Eisen	— 6
Kupfer -	ungeglühtes Eisen	— 9
Kupfer -	geglühtes Eisen	+ 1
Kupfer -	Zink	+ 114
Geglühtes Eisen -	Zink	+ 114
Ungeglühtes Eisen -	Zink	+ 91

Das Volumen des aus dem Eisen durch Glühen und Evacuiren erhaltenen Gases schwankte je nach der Dicke der verschiedenen Niederschläge innerhalb ziemlich weiter Grenzen (ca. 20—97 Vol. auf 1 Vol. Eisen). Es bestand aus Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserdampf. Um das Volumen zu messen, wurde das Eisen in schmale Streifen gebrochen, in eine Porzellanröhre gebracht, welche an dem einen Endpunkte durch einen Kautschukpfropf luftdicht verschlossen und mit dem anderen an einen Sprengel'schen Aspirator angesetzt war. Durch blosses Evacuiren in der Kälte konnte kein Gas ausgezogen werden; die Röhre wurde schliesslich bis zur Weissgluth über Kohlenfeuer erhitzt und die hierbei aufgefangenen Gase nach den von Bunsen in seinen gasometrischen Methoden angegegebenen Regeln untersucht. I. Niederschlag auf einer hoch polirten Daguerréotypplatte, äusserst feinkörnig und vollkommen frei von Blasenbildung; Dicke der Eisenschicht 0,08 Mm. II. Eine von Klein nach der in der Expedition der russischen Staatspapiere gebräuchlichen Methode präparirte Platte. Oberfläche feinkörnig mit deutlicher Blasenbildung; Dicke 0,125 Mm. III. Eine ebenso präparirte Eisenplatte, feinkörnig wie jene; Dicke 0,14 Mm. IV. Eine durch sehr schwache Ströme reducirte Platte; Dicke 0,27 Mm.

	I.		II.		III.		IV.	
	Volumen (Vol. des Eisens = 1)	Volumetr. Zusammensetzg.	Volumen (Vol. des Eisens = 1)	Volumetr. Zusammensetzg.	Volumen (Vol. des Eisens = 1)	Volumetr. Zusammensetzg.	Volumen (Vol. des Eisens = 1)	Volumetr. Zusammensetzg.
Wasserstoff	52,2	53,4	15,8	68,7	12,8	60,4	12,0	58,3
Stickstoff	15,2	15,5	0,8	3,5	1,2	5,6	1,2	5,8
Kohlenoxyd	14,7	15,1	5,5	23,9	5,7	26,7	3,6	17,4
Kohlensäure	12,4	12,7	0,4	1,7	0,9	4,3	2,8	13,6
Wasserdampf	3,2	3,3	0,5	2,2	0,6	3,0	1,0	4,9
Summa	97,7	100,0	23,0	100,0	21,2	100,0	20,6	100,0

Die Kohlensäure und das Kohlenoxyd rühren jedenfalls von Aufnahme aus der Reductionslösung her, da zur Neutralisation der überschüssigen Säure kohlensaure Magnesia angewendet wurde; ebenfalls wohl auch der Stickstoff. Die procentische Menge dieser drei Bestandtheile schwankt auffallend; ebenso sckwanken die absoluten Mengen der absorbirten Gase. Es lässt sich indess erkennen, dass die

Dicke der Schicht hierbei einen Einfluss übt; denn die dünnste Schicht (0,08 Mm.) hatte 97,7 Vol. absorbirt, während mit zunehmender Dicke die relative Gasmenge immer mehr abnahm. Daraus folgt, dass das meiste Gas im Anfange absorbirt wird. Um dies genauer festzustellen, hat der Verf. noch besondere Versuche ausgeführt. Versilberte Kupferplatten wurden der Länge nach durch einen eingeschnittenen Strich in 3 resp. 4 gleiche Theile getheilt und dann zuerst mit einer dünnen Eisenschicht bedeckt. Hierauf wurde ein Theil nach dem anderen mit Firnis überzogen und die Platte wieder in den Apparat gebracht, so dass die letzte Schicht die stärkste wurde. Der Firniss wurde schliesslich mit Alkohol abgewaschen und die Platte an den vorher gezogenen Linien in 3 resp. 4 Theile zerbrochen, worauf man in jedem derselben den Gasgehalt bestimmte. Man berechnete dann schliesslich aus den Resultaten, wie viel Gas bei der Zunahme der Schicht um 0,01 Mm. Dicke absorbirt worden war. Es ergab sich Folgendes:

	I. Versuch	II. Versuch
0,01 Mm. Dicke der ersten Schicht hatte absorbirt	18 C.-C.	17 C.-C.
- - - - zweiten - - -	4 C.-C.	9 C.-C.
- - - - dritten - - -	3 C.-C.	6 C.-C.
- - - - vierten - - -	—	4 C.-C.

Durch die stärkere Ansammlung der Gase in den ersten Schichten des Eisens wird wohl auch die Krümmung desselben beim Ablagern zu erklären sein, sowie der Umstand, dass bei einer gewissen Mächtigkeit der gefällten Schicht die Blasenbildung unvermeidlich auftritt.

Endlich wurde noch gerostetes Eisen einem ähnlichen Versuche unterworfen, wobei sich ergab, dass während des Rostens jedenfalls Wasserzersetzung und Wasserstoffabsorption stattfindet. Ein Stück des zum Versuche II. benutzten Eisens wurde, nachdem es durch heftiges Glühen von allen Gasen befreit war, vier Tage unter Wasser gehalten und nach thunlichster Entfernung des Rostes mit dem Sprengel'schen Aspirator bei heller Rothglühhitze evacuirt. Man erhielt 2,54 Vol. Wasserstoff, 0,06 Vol. Stickstoff, 0,02 Vol. Kohlenoxyd, 0,053 Vol. Kohlensäure und 0,067 Vol. Wasserdampf, in Summa 3,82 Vol. Der hohe Gehalt an Wasserdampf rührt nach des Verf. Annahme wohl von noch nicht genügend entferntem Roste her, dessen Sauerstoff einen Theil des frei werdenden Wasserstoffs bei der hohen Temperatur zu Wasser verbrannt hat. Berechnet man unter dieser Voraussetzung die Menge des freien Wasserstoffs, so erhöht sich dieselbe auf 3,21 Vol. oder 84,0 p. c. von der Gesammtmenge des entwickelten Gases. Das galvanisch niedergeschlagene Eisen hätte hiernach die Eigenschaft das Wasser zu zerlegen, und den Wasserstoff zu absorbiren.

Auch mit *Kupfer* wurde ein analoger Versuch ausgeführt, indem man eine aus einer Kupferlösung galvanisch niedergeschlagene Platte analysirte. Man erhielt: 3,40 Vol. Wasserstoff 0,37 Kohlenoxyd, 0,49 Kohlensäure, 0,14 Wasser; in Summa 4,40 Vol. Gas; daraus ergiebt sich, dass auch das Kupfer bei seiner Reduction Gase in sich aufnimmt, die überwiegend aus Wasserstoff bestehen. (*Bull. Pétersb. XIV. 337.*)

Oxydation der Pyrogallussäure,

von

A. Girard.

Die Oxydation der Pyrogallussäure in saurer Lösung liefert andere Producte, als die in alkalischer Lösung. Während die Pyrogallussäure bei Gegenwart eines Alkalis in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Essigsäure und stark gefärbte unkrystallisirbare Körper verwandelt wird, spaltet sie sich in saurer Flüssigkeit glatt in oxydirte Producte, von denen die hauptsächlichsten Kohlenoxyd und Kohlensäure sind, und in eine reducirte Verbindung. Mischt man z. B. eine Lösung von salpetersaurem Silber mit einer Pyrogallussäurelösung und behandelt den bald erscheinenden Niederschlag mit Alkohol, so erkennt man, dass er neben Silber eine rothe, neutrale flüchtige Substanz enthält, die eine allerdings nur oberflächliche Aehnlichkeit mit dem Alizarin und dem Purpurin hat, und die Zusammensetzung $C_{40}H_{16}O_{18}$ besitzt, *Pyrogallin*. Andere Oxydationsmittel liefern sie auch, am besten aber übermangan-

saures Kali bei Gegenwart von Schwefelsäure.* Die Oxydation muss aber mit Vorsicht ausgeführt werden, wenn man nicht blos stark gefärbte Zersetzungsproducte erhalten will.

Man löst 60 Grm. übermangansaures Kali in 1 Liter Wasser und setzt 55 Grm. Schwefelsäuremonohydrat zu, löst dann die Pyrogallussäure in wenig Wasser und setzt die Supermanganatlösung langsam zu, unter Vermeidung einer zu grossen Temperatursteigerung. Die Lösung färbt sich dunkelgelb und selbst braun, wenn die Reaction zu lebhaft ist, entwickelt Kohlenoxyd und Kohlensäure und trübt sich unter Abscheidung schön orangefarbener Flocken. In kleinem Maassstabe ausgeführte Versuche ergaben nie unter 12 p. c. Product. Die Flocken werden mit wenig Wasser gewaschen und dann in Alkohol gelöst oder sublimirt. Das Product, das wasserfrei ist, hat in beiden Fällen dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften. Das Oxydationsmittel darf nicht in zu grosser Menge zugesetzt werden, weil das Pyrogallin selbst oxydirbar ist und in eine bräunliche, nicht krystallisirende Substanz verwandelt wird. Die Bildung dieser Substanz lässt sich auch bei vorsichtiger Oxydation nicht vermeiden und sie bedingt die geringe Ausbeute; 250 C.-C. der Supermanganatlösung genügen zur Oxydation von 10 Grm. Pyrogallussäure.

Neben dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure tritt noch Oxalsäure auf, von der es jedoch fraglich bleibt, ob sie Haupt- oder Nebenproduct ist. Das Pyrogallin bildet sich nach

$$4\,C_{12}H_6O_6 + O_{10} = C_{40}H_{16}O_{18} + 8\,CO + 8\,HO.$$
$$4\,C_{12}H_6O_6 + O_{18} = C_{14}H_{16}O_{18} + 8\,CO_2 + 8\,HO.$$

Das sublimirte Pyrogallin bildet schöne granatrothe Nadeln, deren Farbe lebhafter ist als die des Alizarins. Bei der Sublimation findet eine geringe Zersetzung statt, die sich vermeiden lässt, wenn man die Substanz auf Quecksilber wirft, das etwas über 200° erhitzt ist. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, gleichfalls in Aether und in Benzol, und zwar mit gelber Farbe. Es löst sich auch in Schwefelsäure unter Bildung einer in schönen carmoisinrothen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die durch Wasser leicht zersetzt wird. Von den meisten Säuren wird es unverändert gelöst, von Salpetersäure aber heftig angegriffen; von Salpetersäuremonohydrat kann es selbst entzündet werden, gewöhnliche Salpetersäure verwandelt es in Pikrinsäure. Durch Kali oder Ammoniak werden Lösungen von Pyrogallin schön und rein blau, aber nach einigen Minuten wird die Flüssigkeit grün, dann gelb; Kalk- und Barytwasser färben die Lösungen vorübergehend violet. Schwefelsaure Thonerde verändert die gelbe Farbe der Lösungen nicht, auf Zusatz von Ammoniak fällt bald ein blauvioletter Lack, der nach und nach braun wird. Essigsaures Blei giebt mit den Lösungen rothbraune Niederschläge. Salpetersaures Silber färbt die Lösungen erst violetblau, dann werden sie braun und scheiden metallisches Silber ab; Chlorgold färbt sie sehr lebhaft carminroth, dann braun und es fällt Gold.

Das Pyrogallin färbt gebeizte Gewebe schnell und tief, aber die Farben besitzen nur einen schwachen Glanz. Mit Eisenbeizen wurden schwarze oder braune Töne erhalten, mit Thonerdebeizen braunrothe und holzfarbene. Einige derselben scheinen der Beachtung der Industriellen werth zu sein.

Verf. will noch untersuchen, ob eine Beziehung zwischen dem Pyrogallin und der Rufingallus- und der Ellagsäure besteht, ferner wie sich die Gallussäure und die Gerbsäure unter den Bedingungen verhält, denen die Pyrogallussäure ausgesetzt war. (*C. r. LXIX. 865.*)

* Monier hat angegeben, dass sich bei der Oxydation der Pyrogallussäure mit angesäuertem übermangansauren Kali neben Kohlensäure Aceton bildet.

Kleine Mittheilungen.

Untersuchungen über den Einfluss, welchen Wasserzufuhr und Entziehung von Wasser auf die Lebensthätigkeit der Hefezellen äussern; von Dr. J. Wiesner. Der Verf. hat den Einfluss des Wassergehaltes auf Hefezellen sowohl in Bezug auf die morphologischen Verhältnisse als auch auf den Gang der durch dieselben erzeugten Gährung studirt, und fasst die Resultate seiner Versuche folgendermaassen zusammen. Die numerischen Werthe für die

Wassergehalte lebender Hefezellen liessen sich nicht genauer ermitteln; jedenfalls geht aber aus den Beobachtungen hervor, dass Hefezellen, deren Wassergehalt bis auf 13 p. c. reducirt wurde, Monate hindurch lebend bleiben, und in verdünnten Zuckerlösungen rasch intensive Gährung hervorbringen. Es ist ferner in hohem Grade wahrscheinlich, dass junge Hefezellen, welche völlig entwässert wurden, hierbei ihre Fortpflanzungsfähigkeit nicht einbüssen. Dass der Wassergehalt einer in assimilirender Thätigkeit befindlichen Hefezelle jedenfalls mehr als 13 p. c. betragen muss, ist gewiss. Es scheint, dass eine Hefe, welche 40 p. c. Wasser führt, schon Gährung bedingt, indem eine derartige Hefe in einer 25procentigen Zuckerlösung in wenig Augenblicken Gasentwickelung erkennen lässt, ohne Vacuolen zu bilden und ohne ihr Volumen zu vergrössern. Da ferner eine in ganz verdünnten Zuckerlösungen entstandene Hefe 80 p. c. Wasser führt und eine derartige Hefe dem Versuche zufolge keinerlei weiterer Wasseraufnahme mehr fähig ist, so scheinen die Hefezellen ihren Lebensprocess bei Wassergehalten von 40—80 p. c. zu vollziehen. Diese Zahlen hält der Verf. nicht für unumstösslich. Ihre Richtigkeit vorausgesetzt, muss der Wassergehalt des Protoplasmas der lebenden Hefezelle bei dem Umstand, dass die einen hohen Wassergehalt zeigenden Hefezellen sehr reich an Vacuolenflüssigkeit sind, sich weit mehr der unteren Wassergehaltsgrenze (40 p. c.) als der oberen nähern. Die *Intensität* des chemischen Processes der Hefezellen hängt von ihrem Wassergehalte ab. Die Wassergehalte, welche die Hefezellen in 2—4, ferner 20—25 procentigen Zuckerlösungen annehmen, scheinen dem chemisch-physikalischen Processe, der im Leben der Zelle statt hat, am günstigsten zu sein, indem bei diesen Wassergehalten die Vergährung des Zuckers eine geradezu vollständige ist. 10—15procentige Zuckerlösungen, ferner, und ganz besonders solche, deren Zuckergehalt 35 p. c. übersteigt, vergähren den dargebotenen Zucker unvollständig; Hefezellen, welche in völlig concentrirten Zuckerlösungen sich befinden, haben gar nicht mehr die Fähigkeit, den Zucker in die Gährungsproducte umzusetzen, „also zu assimiliren", zweifelsohne aus dem Grunde, weil bei dieser Concentration der Zuckerlösung die Wassergehalte der Hefezellen zu gering sind, als dass hierbei Assimilation stattfinden könnte. Wie gross der Wassergehalt der Hefezellen in concentrirten Zuckerlösungen ist, liess sich nicht mit Genauigkeit entwickeln; jedenfalls beträgt er mehr als 13 und weniger als 40 p. c., indem lufttrockene Hefe in concentrirter Zucherlösung nach einiger Zeit etwas aufquillt, 40 p. c. Wasser führende Hefe hingegen in dieser Flüssigkeit sich merklich contrahirt. 25 p. c. Wasser führende Hefe scheint in concentrirter Zuckerlösung gar keine Veränderung zu erleiden, weder aufzuquellen noch, in concentrirter Zuckerlösung liegend, sich zusammenzuziehen. Es dürfte deshalb der Wassergehalt der in concentrirten Zuckerlösungen suspendirten Hefezellen (oder wohl auch des Protoplasmas derselben) etwa 25 p. c betragen. — Aber nicht nur die Intensität, sondern auch die *Qualität* des chemischen Processes scheint vom Wassergehalt der Hefezellen abzuhängen, indem bei der vollständigen Vergährung des Zuckers in 2—4procentiger Zuckerlösung weniger Kohlensäure als in 20—25procentiger ausgeschieden wird. Die Mengen von Kohlensäure, Alkohol, Bernsteinsäure, Glycerin, welche bei der Gährung entstehen, dürften somit vom Wassergehalte der Hefezellen resp. dem ihres Protoplasmas und selbstredend auch von dem Procentgehalte der gährenden Flüssigkeit an Zucker abhängen, da die Concentration der Lösung den Wassergehalt der Hefe bedingt. Bei rascher Wasserentziehung werden alle Vacuolen führenden (zumeist junge, völlig herangewachsene, in sehr verdünnten Zuckerlösungen jedoch auch unerwachsene) Hefezellen entwickelungs- und gährungsunfähig. Es tritt hierbei abnormale Vacuolisirung ein.* Noch nicht vacuolisirte Hefezellen bleiben hierbei entwickelungsfähig. Durch langsame Wasserentziehung wird die Entwickelungs- und demnach auch die Gährfähigkeit lebender Hefezellen nicht gestört. Vacuolisirte Zellen verlieren hierbei nach und nach ihre Vacuolen. Führt man diesen Zellen langsam Wasser zu, so leiten sie in zuckerhaltigen Flüssigkeiten alsbald Gährung ein. — Die assimilirende Thätigkeit der Hefezellen ist nicht an das Vorhandensein von Vacuolen gebunden, wenngleich in der Mehrzahl der Fälle die Gährung bedingenden Hefezellen mit Vacuolen versehen (normal vacuolisirt) sind. Durch rasche Wasserzufuhr zu Vacuolen führenden Hefezellen presst sich die Vacuolenflüssigkeit in das Plasma hinein und tritt daselbst in Form zahlreicher Tröpfchen auf. Die Zelle wird abnorm vacuolisirt. Abnorm vacuolisirte Zellen bedingen keine Gährung mehr; sie scheinen gänzlich todt zu sein, zum mindesten sind sie gährungs- und entwickelungsunfähig. *(Wiener Sitzungsber. LIX. 495.)*

* Unter normal vacuolisirten Hefezellen versteht Verf. solche, welche 1, 2, 3, selten scharf und continuirlich umschriebene Vacuolen besitzen, unter abnorm vacuolisirten dagegen diejenigen, bei welchen zahlreiche, kleine, röthliche Tropfen im ganzen Plasma zerstreut liegen. Die abnorme Vacuolisirung ist kein der Hefezelle ursprünglich eigenthümlicher Zustand, sondern geht stets aus normaler Vacuolisirung hervor. Bevor die Vacuolen in Tröpfchen zerfallen, die sich im Plasma vertheilen, werden ihre Contouren unregelmässig.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 13. **Chemisches Central-Blatt.** 30. März 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Aus Untersuchungen, welche Jul. Thomsen über die *Neutralisationswärme* der Säuren angestellt hat, ergeben sich folgende Sätze. Wird ein Mol. einer Säure mit Natronhydrat versetzt, so steigt die Wärmeentwickelung annähernd proportional der Natronmenge, bis diese 1, 2, 3 oder 4 Mol. Natronhydrat beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist; wird die Menge des Natrons über diese Grösse hinaus vermehrt, so tritt keine bedeutende Aenderung in der Wärmeentwickelung hervor. Nur die Kieselsäure zeigt kein bestimmtes Neutralisationsvermögen; bei der Phosphorsäure und der Arsensäure geht die Proportionalität blos bis zum zweiten Mol. Natronhydrat, das dritte giebt eine bedeutend geringere Wärmeentwickelung. Bei der Citronensäure haben aber alle drei Wasserstoffatome denselben Werth. Eine fast völlige Uebereinstimmung der Zahlen zeigt sich bei der Kohlensäure und der Borsäure. Wirkt ein Mol. Natronhydrat auf eine Säure ein, dann ist die Wärmeentwickelung sehr nahe proportional der Säuremenge, bis diese 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Mol. beträgt, je nachdem die Säure ein-, zwei-, drei- oder vierbasisch ist; diesem Gesetze gehorchen alle Säuren ohne Ausnahme. Uebersteigt die Säuremenge die zur Bildung des normalen Salzes nöthige Menge, so zeigt sich ein Unterschied zwischen den Säuren, indem die durch den Ueberschuss hervorgebrachte Wärmetönung entweder Null, positiv oder negativ ist. *(Ber. ch. Ges. III. 187.)* — Bei diesen Untersuchungen ergab sich auch, dass die *Schwefelwasserstoffsäure* eine *einbasische* Säure, und ihre rationelle Formel H.SH ist. Daraus folgt die rationelle Formel des *Wassers* als H.ΘH und die Existenz des Radicals *Hydroxyl* als erwiesen. In wässriger Lösung lässt sich in der Schwefelwasserstoffsäure nur *ein* Atom Wasserstoff durch Metall ersetzen, und die in wässriger Lösung gebildeten Sulphide haben daher beispielsweise die Zusammensetzung Na.SH, NH_4.SH, Ba.2SH, Mg.2SH. Verbindungen wie Na_2S, BaS existiren nicht in wässriger Lösung, sie sind entweder als Mischungen von Hydraten mit Sulphhydraten, oder bezüglich der zweiatomigen Metalle als basische Salze oder Doppelsalze von der Formel $Ba\left\{\begin{matrix}SH\\ \Theta H\end{matrix}\right.$ u. s. w. zu betrachten. Hieraus ergeben sich die Formeln der löslichen basischen Hydrate: Na.ΘH, Ba.2ΘH u. s. w., und die vieler Körper, z. B. HΘ.ΘH, HS.SH, ClS.SCl (aus Cl.SCl). Dagegen darf man nicht unbedingt die Formeln der Säurehydrate und der in Wasser unlöslichen basischen Hydrate als analog denjenigen der löslichen alkalischen Hydrate betrachten. *(A. a. O 192.)*

Seinen Untersuchungen über die *Dissociation* gewisser *ammoniakhaltiger Chloride* fügt F. Isambert neue hinzu. Leitet man Ammoniakgas über wasserfreies schwefelsaures Zink, Kadmium etc., so schwellen die Salze auf, erhitzen sich und zerfallen. Die mit Ammoniak gesättigten Verbindungen sind $2\,ZnOSO_3$, $5\,NH_3$ und $CdOSO_3$, $3\,NH_3$. Diese Sulphate ver-

halten sich ebenso verschieden gegen Ammoniak, wie die Chloride; Chlorcalcium giebt $CaCl, 4 NH_3$, Chlorstrontium $SrCl, 3 NH_3$, und Chlorbarium verbindet sich nicht mit Ammoniak. Diese Ammoniaksulphate wurden im Vacuum erhitzt und die Spannung des Ammoniaks gemessen; sie betrug für das Kadmiumsalz bei 48,5° 368 Mm., bei 51,5° 439, bei 100° im Mittel 6 übereinstimmender Beobachtungen 1366; die zurückbleibende Verbindung war $CdOSO_3, NH_3$; die ursprüngliche Verbindung lässt sich demnach betrachten als $(CdOSO_3, NH_3) 2 NH_3$. Alle diese Ammoniakverbindungen können ausser dem chemisch gebundenen Ammoniak noch Ammoniak absorbiren, wie die Kohle; die Gasspannungen sind dann bei constanter Temperatur verschieden. Auch die rein chemischen Verbindungen geben im Anfange der Versuche einen verschiedenen Druck, der aber mit der Temperatur bald constant wird. *(C. r. LXX. 456.)*

Dubrunfaut kommt auf die *Spectren verschiedener Ordnung einfacher Körper* zurück (vergl. *C.-Bl. 1870. 51 u. 113).* In einem Geissler'schen Wasserstoffrohre sah Verf. am negativen Pole das Wasserstoffspectrum (neben anderen schwächeren Streifen, von denen mehrere dem Metall, Aluminium, der Elektrode angehörten), während am positiven Pole nur das sog. Spectrum zweiter Ordnung (ohne die Wasserstofflinien) sichtbar war. Aehnlich verhielten sich mit Stickstoff oder Sauerstoff gefüllte Röhren. Von einer Zerlegung der einfachen Gase kommen diese Erscheinungen nicht her, wie Verf. früher meinte, denn der inducirte Strom zerlegt zusammengesetzte Gase nur ausnahmsweise, befördert vielmehr die Verbindung der einfachen Gase. Das am positiven Pole (dem kälteren) auftretende Spectrum ist vielmehr das des Stickstoffs, das am negativen (wärmeren) das des Wasserstoffs. Die Röhren enthalten die Gase nicht rein, sondern mit anderen (Stickstoff) gemengt. Aus den Beobachtungen von Wüllner und von Plücker lassen sich dieselben Schlüsse ableiten. Die Gestalt des Stickstoffspectrums ändert sich mit der Weite des Spalts am Fernrohre. Ausser der Reinheit der untersuchten Substanz ist noch die Temperatur von Einfluss auf das Spectrum: die Kaliumlinie α erscheint blos bei mittlerer Temperatur, verlischt aber bei Gebläsehitze, wahrscheinlich durch Absorption, wie in den Versuchen von Foucault, Kirchhoff, Wüllner u. s. w. *(C. r. LXX. 443.)*

Rankine, W. J. Macquorn, Ueber die Beziehung zwischen molecularer Bewegung und Wärme. *(Phil. Mag. [4.] XXXIX. 211.)* — * Gladstone, J. H., Refractionsäquivalente der Elemente. *(A. a. O. 231.)*

H. Wichelhaus hat den *Hofmann'schen Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte* dahin abgeändert, dass er über das Quecksilberrohr in der Wanne ein U-Rohr ansetzt, so dass sich das Rohr auch ausserhalb der Wanne erhitzen lässt. Der das Quecksilberrohr umgebende Mantel besitzt die Form eines Lampencylinders, ist in der Umgebung des U-Rohrs weiter, als an den höher gelegenen Stellen. *(Ber. ch. Ges. III. 166.)*

Is. Pierre und Ed. Puchot haben die bei der Oxydation des reinen *Propyl-, Butyl-* und *Amylalkohols* mit Chromsäuremischung in niederer Temperatur entstehenden *Aldehyde* durch fractionirte Destillation des *entwässerten* Rohproducts in grossen Mengen isolirt. Sie besitzen alle einen erstickenden Geruch, oxydiren sich leicht an der Luft, namentlich unter Mitwirkung von Platinschwamm und geben Silberspiegel. Der Propylaldehyd siedet unter Normaldruck constant bei 46°; Dichte bei 0° 0,8327, bei 9,7° 0,8201, bei 32,6° 0,7906. Butylalkohol siedet bei 62°; Dichte bei 0° 0,8226, bei 27,75° 0,7919, bei 50,4° 0,7638. Der Amylaldehyd siedet bei 92,5°; Dichte bei 0° 0,822, bei 43,4° 0,779, bei 71,9° 0,749. *(C. r. LXX. 434.)*

Beim Zusammenbringen von 1 Mol. Dichloraceton, $C_3H_4Cl_2O$, mit 2 Mol. neutralem schwefligsauren Natron entsteht nach C. Bender das aus siedendem Alkohol in weissen Blättern krystallisirende, in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwerer lösliche *acetonsulphosaure* Kali, $CH_3 — CO — CH_2.SO_3K$. Kochende verdünnte Schwefelsäure zersetzt die Säure nicht, conc. Salpetersäure oxydirt sie zu einem gelben Harze und zu Schwefelsäure, heisse sehr conc. Kalilauge zu schwefliger Säure und vielleicht *Acetonalkohol,* $CH_3 — CO — CH_2.OH$. Das Dichloraceton wird also zunächst zu Monochloraceton reducirt und in diesem das Chlor ersetzt; das Dichloraceton hat wahrscheinlich die unsymmetrische Constitution $CH_3 — CO — CHCl_2$, da sonst voraussichtlich eine Acetondisulphosäure entstanden wäre. *(Ztschr. Ch. [2.] VI. 162.)*

Die *Thebomilchsäure,* welche J. und H. Smith im Opium aufgefunden haben, erwies sich J. Y. Buchanan als identisch mit der Gährungsmilchsäure; untersucht wurde die Chlorpropionsäure, ihr Aether und das Kupfersalz dieser Milchsäure. *(Ber. ch. Ges. III. 182.)*

A. Schreiber liess 1 Mol. Dichloressigsäure auf 3 Mol. Aethernatron, C_2H_5ONa, einwirken und erhitzte das gebildete diäthglyoxylsaure Natron mit Jodäthyl, wobei der bei 199,2° siedende *Diäthglyoxylsäure-Aether,* $CH(C_2H_5O)_2.COOC_2H_5$ (isomer dem Aetherglykolsäure-Aether), entstand, eine wasserhelle, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von brennendem Geschmacke und obstartigem Geruche. Dichte bei 18° 0,994; mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, in Wasser nur wenig löslich. Das Amid, $CH(C_2H_5O)_2.CONH_2$, durch Einwirkung von Ammoniak und Alkohol aus dem Aether dar-

gestellt, bildet grosse, farblose, durchsichtige, biegsame und sich fettig anfühlende rhombische Tafeln, schmilzt bei 76,5°, sublimirt etwas über 100° (schon bei gewöhnlicher Temperatur). Geruchlos, von bitterem, salzigen Geschmacke, in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Wird durch starke Säuren in Ammoniumsalz und Diäthglyoxylsäure zerlegt, bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 100° unverändert. Es folgt hieraus für die Glyoxylsäure die Formel $C_2H_4O_4$, und nicht $C_2H_2O_3$ *(Ztschr. Ch. [2] VI. 167.)*

Aus der festen, aus künstlichem Cyanallyl dargestellten *Krotonsäure* erhielt Ad. Claus beim Schmelzen mit Kalihydrat keine Spur Essigsäure; sie zerfällt vielmehr, genau wie die Methakrylsäure von Frankland und Duppa, in Propionsäure und Kohlensäure. Verf. ertheilt ihr daher die Formel $CH_2 = CH - CH_2 - COOH$. Ist die von Kekulé durch Condensation von Aldehyd erhaltene Säure mit ihr identisch, so ist die von Lwow gegebene Erklärung dieser Condensation die richtige, und die Bildung des Mesitylens aus Aceton ergiebt sich aus $3CH_3—CO—CH_3$ gleich $3H_2O + = CH—C.CH_3 = CH—C.CH_3 = CH—C.CH_3 =$. *(Ber. ch. Ges. III. 180.)*

* Der braune Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen von Traubenzucker mit 1,5 Aeq. Barythydrat bildet, besteht nach H. Reichardt aus dem Barytsalze einer dreibasischen Säure, $C_{14}H_9O_{11}$, *Saccharumsäure;* sie stellt ein gelbbraunes Pulver dar, dessen zweibasisches Baryt- und Kupfersalz und zwei- und dreibasisches Bleisalz unlöslich und schwer löslich sind; das einbasische Barytsalz ist löslich. In der Flüssigkeit, aus welcher sich der saccharumsaure Baryt abgeschieden hat, befindet sich die *Glucinsäure*, welche durch ammoniakalische Bleizuckerlösung abgeschieden wird; sie hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{24}O_{26}$ und ist sechsbasisch; ihre ein- bis vierbasischen Salze sind löslich, das sechsbasische Bleisalz unlöslich. Bei der Destillation ihrer Lösung bis zur Trockne geht Ameisensäure und eine andere Säure über, die nicht Essigsäure zu sein scheint; die in der Retorte bleibende schwarzbraune zähflüssige Masse enthält Apoglucinsäure, bei 100° $C_{18}H_{11}O_{11}$. Es wird ferner angenommen, dass sich bei der Zersetzung der Traubensäure durch Barythydrat *Aceton* bildet. *(Jen. Ztschr. V. 307.)*

Durch Behandeln eines Gemisches von Monobrom-Trimethylbenzol (Pseudocumol) und Jodmethyl mit Natrium erhielten P. Jannasch und R. Fittig ein *Tetramethylbenzol*, $C_6H_2(CH_3)_4$, *Durol*, das aus Alkohol in mono- oder triklinen Krystallen krystallisirt, sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol löst, nur schwach benzolartig riecht, bei 79—80° schmilzt, und constant bei 189—191° siedet; es schwimmt auf Wasser, verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen und brennt mit stark leuchtender Flamme. *Dinitrodurol*, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_4$, bildet sich beim Lösen des Durols in kalter, sehr conc. Schwefelsäure; krystallisirt aus Alkohol in farblosen rhombischen Prismen, aus Benzol in compacten Krystallen; leicht löslich in Aether, schwerer in Benzol und noch schwerer in Alkohol. Schmilzt bei 203°; sublimirt. *Dibromdurol*, aus Durol und überschüssigem Brom, löst sich schwer in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus in zolllangen dünnen Nadeln. Schmilzt bei 190°, sublimirt. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 161.)*

* Radziszewski, Br., Nitril der Phenylessigsäure, Diphenylaceton, Phenylaceton. *(Ber. ch. Ges. III. 198.)*

Beim Erhitzen von 1 Mol. Quecksilberdiphenyl, $(C_6H_5)_2Hg$, mit 1 Mol. Chlorbenzoyl, $C_6H_5.COCl$, auf 180° bildet sich nach R. Otto Quecksilbermonophenylchlorür, $(C_6H_5.Cl)Hg$, und *Benzophenon*, $C_6H_5.CO.C_6H_5$. Erhitzt man gleiche Mol. Quecksilbermonophenylchlorür und Chlorbenzoyl auf 240° (oder 1 Mol. Quecksilber mit 2 Mol. Chlorbenzoyl), so zerfällt das Quecksilbermonophenylchlorür in Quecksilberchlorid und Benzophenon. *(Ber. ch. Ges. III. 197.)*

Beim Erhitzen von *Naphtalin* mit Schwefelsäure (10:9) entsteht nach V. Merz u. W. Weith vorwiegend α-Sulphosäure bei niederer Temp. (100°), vorwiegend β-Sulphosäure dagegen bei höherer Temp. (160—170°). Beim Ueberwiegen der α-Sulphosäure lässt sich die β-Sulphosäure als Bleisalz leicht rein erhalten, im entgegengesetzten Falle ist zur Gewinnung der β-Säure die Darstellung des Calciumsalzes empfehlenswerther. Das Bleisalz der α-Säure geht, nach directem Versuche, bei Erhitzen mit wenig überschüssiger Schwefelsäure zum Theil in β-Säure über, worauf die Concentration der Schwefelsäure von Einfluss ist; in wässriger Lösung zerfällt die α-Sulphosäure fast gerade auf in Naphtalin und Schwefelsäure. Bei der Umwandlung der α-Säure in die β-Säure tritt erst eine Spaltung der α-Säure in Kohlenwasserstoff und Schwefelsäure ein. *(Ber. ch. Ges. III. 195; Ztschr. Ch. [2], VI. 169.)*

* C. Liebermann stellt für das *Chrysen* (Schmelzp. 245—248°) die Formel $C_{18}H_{12}$ auf, entsprechend dem Chrysochinon, $C_{18}H_{10}O_2$, und der Pikrinsäureverbindung, $C_{18}H_{12}.C_6H_2(NO_2)_3OH$. *(Ber. ch. Ges. III. 152.)*

E. Wroblevsky und A. Kurbatow haben reines krystallisirtes (Para-)Bromtoluol nitrirt, das Product mit Wasser gefällt, gewaschen, getrocknet, in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht und bei starker Kälte ausgepresst. Das *feste* (α) *Bromnitrotoluol* krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, Schmelzp. 45°, Siedep. 256—257°, giebt mit Zinn und Salzsäure das bei —2° erstarrende α-*Bromtoluidin*, dessen salpetersaures Salz perlglänzende Krystalle bildet (1000 Thl. Wasser von 11,5° lösen 8,27 Thle.); das abgepresste *flüssige*

(β) Bromnitrotoluol erstarrt nicht bei —20°, Siedep. 255—256°, Dichte bei 18° 1,631; β-Bromtoluidin krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 67°; sein salpetersaures Salz krystallisirt in Prismen, 1000 Thl. Wasser von 11,5° lösen 4,6 Thle. Beim Nitriren des Bromtoluols entsteht wesentlich die feste Modification, welche die Nitrogruppe an der Metastelle enthält. Dies stimmt mit den Angaben von ROSENSTIEHL überein. KÖRNER hielt das durch Reduciren von nitrirtem Bromtoluol erhaltene Toluidin für Orthotoluidin *(C.-Bl. 1869. 755)*, weil aus demselben dargestelltes Jodtoluol *(langsam)* zu Ortho-Jodbenzoësäure oxydirt wurde. BEILSTEIN und KUHLBERG *(C.-Bl. 1870. 179)* haben aber das ächte Orthotoluidin dargestellt und gezeigt, dass nur die Metaderivate des Toluols der Oxydation widerstehen. KÖRNER hatte ein Gemisch von Meta- und Orthotoluidin unter Händen, sein Jodtoluol war wesentlich Metajodtoluol mit nur wenig Orthojodtoluol. *(Ztschr. Ch. [2]. VI. 165.)*

Aus dem rohen Gemenge der beiden nitrirten Chlortoluole erhielt E. WROBLEVSKY durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure 65% *festes Chlortoluidin;* aus dem flüssigen Reste wurden kaum 15% der *flüssigen* Base als salpetersaures Salz (zuerst krystallisirend) erhalten. Beim Erhitzen der schwefelsauren Diazosalze mit absolutem Alkohol entstanden nicht die gechlorten Toluole, sondern die Aethyläther der gechlorten Kresole (des gechlorten Methyl-Phenols) $C_7H_6Cl.OC_2H_5$. *α Methylchlor-Phenetol*, aus flüssigem α Chlortoluidin: aromatisch riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Siedep. 210—220, Dichte bei 19,5° 1,127. β-Methylchlor-Phenetol, riecht wie die α-Verbindung, Siedep. 210—220°, Dichte bei 18° 1,131, bildet sich schwerer als die α-Verbindung. Metallisches Natrium entzieht dem α-Chlortoluidin in alkoholischer Lösung Chlor, aber wie es scheint nur in Folge tieferer Zersetzung. — Mit Jodwasserstoff gaben die Diazoverbindungen *Chlorjodtoluole*, C_7H_6ClJ; α-Chlorjodtoluol (aus α-Chlortoluidin), farblose, nach Jodtoluol riechende Flüssigkeit, Siedep. 242—243°, Dichte 1,716 bei 17°, noch flüssig bei —14°; β-Verbindung, flüssig, Siedep. 240°, Dichte 1,770 bei 19,5°, erstarrt bei +10°. — *Parajod-Orthobrom-Toluol*, C_7H_6BrJ, in derselben Weise aus Orthobrom-Paratoluidin *(C.-Bl. 1869. 773)* (Siedep. 240°) erhalten, ist bei —14° noch flüssig, Siedep. 265°, Dichte bei 20° 2,044. — *Dichlortoluol*, $C_6H_3.Cl_2.CH_3$ (Siedep. 195—200°, bei —14° noch flüssig), giebt nach Verf. und J. PIROGOW beim Nitriren wesentlich nur eine Nitroverbindung; *Nitrodichlortoluol*, farblose, wie Nitrobenzol riechende Flüssigkeit, leicht löslich in Alkohol und in Aether, erstarrt in der Kälte vollständig, Siedep. 274°, Dichte 1,455 bei 17°. *Dichlortoluidin* krystallisirt aus schwachem Weingeist in weissen glänzenden Blättchen, schmilzt bei 88°, siedet bei 259°, in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol, verbindet sich nicht mit Säuren. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 164.)*

C. SCHEIBLER hat das *Betain*, welches er aus Rübensaft oder Melasse gewann *(Ber. ch. Ges. II. 292)* als *identisch mit dem Oxyneurin* erkannt. Zur Darstellung des B. wird Melasse mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure entbleit und mit phosphorwolframsaurem Natron gefällt. Das B. hat nach zahlreichen Analysen die Formel $C_5H_{11}NO_2 + H_2O$, das wie das entsprechende Oxyneurinsalz im monoklinischen Systeme krystallisirende Chlorhydrat die Formel $C_5H_{11}NO_2,HCl$ und die Goldverbindung $C_5H_{11}NO_2,HCl,AuCl_3$. Das dreibasisch phosphorsaure sowie das neutrale und saure oxalsaure Salz bilden wohl charakterisirte schöne Krystalle, die Salze der Citronensäure, Aepfelsäure und Weinsäure trocknen zu syrupartigen oder hygroskopischen Massen ein. Der Saft junger Rüben enthielt mehr (1/4%) B., als der reifen (1/10%), die Melasse oft bis zu 3%; die Basis ist nicht giftig *(Ber. ch. Ges. III. 155)*. — Nach O. LIEBREICH kommt das Betain nicht frei oder als Salz in der Rübe vor, sondern in festerer Verbindung; Goldchlorid fällt aus der ungesäuerten Melasse eine syrupöse Substanz, die erst bei wiederholtem Eindampfen mit Salzsäure in B. übergeht. Verf. kochte Melasse 12 St. mit Barythydrat, fällte mit Kohlensäure und den alkoholischen Auszug des Rückstandes mit Chlorzink; der Niederschlag wurde umkrystallisirt, mit Barytwasser zerlegt und das Barium mit Schwefelsäure entfernt. Das auskrystallisirte salzsaure Salz besass die Form des salzsauren Betains, das Platinsalz die Formel $C_5H_{11}NO_2,HCl + PtCl_2 + 2aq.$; aus concentrirter Lösung wird es mit Platinchlorid und Alkohol in verfilzten Nadeln gefällt, aus Wasser krystallisirt es in grossen verwitternden Krystallen. *(A. a. O. 161)*.

* O. HESSE stellte aus einer weissen Chinarinde von Payta eine neue Basis, *Paytin*, $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$, dar, die bei der Destillation mit Natronkalk eine stickstofffreie Substanz, *Payton*, liefert. *(Ber. ch. Ges. III. 178.)*

* KOLBE, H., die chemische Constitution der Harnsäure und ihrer Abkömmlinge. *(Ber. ch. Ges. III. 183.)*

H. WICHELHAUS fand die Zusammensetzung des *Chlorphosphorstickstoffs* zu $PNCl_2$, seine Dampfdichte zu 12,7 und 12,6, entsprechend $P_3N_3Cl_6$ (ber. 12,05). Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Ammoniak oder Salmiak mag sich zuerst $H_2N — PCl_4$ bilden, dem durch Chlor noch zwei Atome H entzogen werden; es treten dann 3 der zweiwerthigen Reste $N — PCl_2$ zusammen. Am besten erhält man den Chl. durch Erhitzen von Phosphorchlorid mit Salmiak, rein nur durch Sublimiren. Rhombisch. Durch wasserfreien Aether wird er zersetzt. Die Existenz seiner Abkömmlinge, der Distickstoffphosphorsäure und der Stick-

stoffphosphorsäure (Gladstone) ist fraglich. Nascirender Wasserstoff führt ihn in Phosphorwasserstoff über. *(Ber. ch. Ges. III. 163.)*

Bei der Digestion der Magnus'schen *Platinbasis* mit wässrigem Aethylamin erhielt Ch. Gordon das Reiset'sche Salz, $(H_{10}PtN_4),H_2Cl_2$; wird dagegen das schon von Wurtz dargestellte äthylirte Magnus'sche Salz, $(C_2H_5)_2H_4N_2PtCl_2$, mit Ammoniak gekocht, so geht es in das farblose äthylirte Reiset'sche Salz, $H_8(C_2H_5)_2PtN_4H_2Cl_2$, über, welches beim Abdampfen mit Salpetersäure die der Gros'schen Basis entsprechende äthylirte Verbindung gab. Auch das butylirte Magnus'sche Salz sowie das dibutylirte und tetrabutylirte Reiset'sche Salz hat Vrf., jedoch in nicht völlig reinem Zustande, dargestellt. Anilin, Toluidin und Xylidin gaben mit Platinchlorür zweifach substituirtes Magnus'sches Salz, welches jedoch nicht in dem Reiset'schen Chlorid analoge Körper übergeführt werden konnte. *(Ber. ch. Ges. III. 174.)*

Das Kohlenoxyd, welches das *Spratzen des Stahls und Gusseisens* veranlasst *(C.-Bl. 1870. 203)* wird nach H. Caron nicht von aussen absorbirt, sondern bildet sich im Metall selbst durch Oxydation des Kohlenstoffs. Das Eisen spratzt im Wasserstoff- oder Kohlenoxydstrome nur dann, wenn es mit einer Substanz (Erden) geschmolzen wird, welche den Kohlenstoff des Eisens oxydiren kann oder wenn der Wasserstoff Wasserdampf enthält, durch welchen ein Theil Eisen oxydirt wird, das dann seinen Sauerstoff an den Kohlenstoff des Eisens abgiebt; deshalb muss das Cämenteisen, aus welchem man Gussstahl mit 1% C darstellen will, 2—2,5% C enthalten. Kohlenoxyd entweicht in kaum sichtbarer Weise während der ganzen Dauer des Schmelzens, das Spratzen findet aber erst beim Erkalten statt. Gutes Eisen oxydirt sich beim Schmelzen wie der Stahl, aber spratzt nicht, weil das gebildete Oxyd auf keinen oder nur sehr wenig Kohlenstoff trifft — Das *Funkensprühen* hängt nicht mit dem Spratzen zusammen; Eisen verbrennt, wie der Stahl, unter Funkensprühen bei Rothgluth in reinem Sauerstoff. *(C. r. LXX. 451.)* — Zu den Versuchen von P. C. Calvert *(C.-Bl. 1870. 131)* über das *Rosten des Eisens* ist hinzuzufügen, dass Eisen in reinem Wasser wochenlang blank bleibt; wenn dabei Rostflecke auftreten, so entstehen sie wahrscheinlich in Folge galvanischer, durch Unreinigkeiten des Eisens bedingter Ströme (vgl. S. 190); man könnte also die Oxydation des Eisens verzögern oder beschleunigen, wenn man es mit Zink oder Platin in Berührung setzte. Eisen, das zur Hälfte in Alkali oder kohlensaure Alkalien enthaltendes Wasser getaucht ist, rostet nicht *(C r. LXX. 453)*. — Chevreul erinnert, dass Cl. Bourdelin 1683 zuerst die Bildung von Ammoniak bei der Einwirkung von lufthaltigem Wasser auf Eisen beobachtet hat und Et. Fr. Geoffroy 1720, sowie Proust u. A. ähnliche Wahrnehmungen gemacht haben; bekannt ist der Ammoniakgehalt eisenhaltigen Thons. Wenn das Wasser durch metallisches Eisen nicht zersetzt wird, so ist interessant, dass diese Zersetzung durch weisses Eisenoxydulhydrat bewirkt wird *(A. a. O. 455.)*

Cl. Brisson hat auf die von Wöhler angegebene Zersetzung des phosphorsauern Kalks durch Glühen mit Kieselsäure und Kohle ein neues Verfahren zur *Phosphorfabrication* gegründet; Verf. setzt aber der Mischung noch Soda zu, damit ein Doppelsilicat von Natron und Kalk entstehe, welches leichter schmelzbar ist, als der kieselsaure Kalk. *(Technol. 1869. 126; Polyt. C.-Bl. 1870. 406.)*

Platinchlorür erhält man nach Ch. Gordon am leichtesten, wenn man trocknes Platinchlorid in dünner Schicht erhitzt, bis es grüngrau geworden ist. *(Ber. ch. Ges. III. 177.)*

* Durch Erhitzen von Chromyldichlorid, CrO_2Cl_2, mit Kaliumdichromat, Chlornatrium und Schwefelsäure auf 180—190° erhielt T E. Thorpe unter Entweichen von reinem Chlor ein leicht zersetzbares, sich schon in gelinder Wärme in Wasserstoff entzündendes neues *Chromoxychlorid*, $Cr_3O_6Cl_2$, welches Verf. als *Chrom-Chlorochromat*, $Cl — CrO_2 — O — Cr'' — O — CrO_2 — Cl$, entsprechend dem Magnesium- (oder Calcium-) Chlorochromat von Péligot betrachtet, dem indess nicht die Formel $MgCl_2.2CrO_3$, sondern eine dem neuen Oxychlorid entsprechende zukomme. *(J. ch. Soc. [2.] VIII. 31.)*

* Fr. Rochleder hat im Safte der *Weichselkirsche* nachgewiesen: Aepfelsäure, einen rothen Farbstoff, $C_{37}H_{50}O_{25}$, der beim Behandeln mit Schwefelsäure einen amorphen reducirenden Zucker und ein rothes Zersetzungsproduct von wechselnder Zusammensetzung: $C_{26}H_{22}O_{11}, C_{32}H_{42}O_{21}, C_{28}H_{26}O_{11}$ gab; beim Schmelzen mit Kalihydrat lieferte das Zersetzungsproduct Essigsäure und Protokatechusäure. *(Wien. Sitzungsber. LXI. Jan. 1870.)* — * Bolley, Ueber die Yama-may-Seide. *(Schweiz. polyt. Ztschr. 1869. 142; Polyt. C.-Bl. 1870. 411.)*

Mc. Leod fand in 100 Vol. *Themsewasser* aus einer Cysterne 6,197 Vol. *Gas* (1,398 N, 0,619 O, 4,180 CO_2) in Seewasser, das 21 Mon. in einer halbgefüllten Flasche gestanden hatte, 4,296 Vol. (1,104 N, 0,572 O, 2,620 CO_2), Hunter *(C.-Bl. 1870. 98)* in Seewasser aus grossen Tiefen nur 2,8 Vol. mit viel weniger Kohlensäure als Mc. Leod fand. — Lässt man nach H. Müller bei der Fabrication von kohlensaurem Wasser das Gas mit dem Wasser nur 1—1½ Stunde in Berührung, so entwickelt sich die Kohlensäure sofort; bleibt es aber 20—24 St. im Apparat, so entweicht die Kohlensäure nur sehr langsam, zum Beweise, dass die Kohlensäure Wasser gebunden hat: als Wasserstoff-Carbonat vorhanden ist. Sehr wenig Kochsalz enthaltendes Wasser sättigt sich schneller mit Kohlensäure, als reines, und in demselben ist dann durch Ultramarin freie (Salz-) Säure nachweisbar. Ein Strom Kohlensäure bewirkt in einer neutralen und selbst schwach sauren Lösung von Chlorblei nach einiger Zeit, nicht

unmittelbar, schneller in der Wärme, einen Niederschlag: Doppelsalz von kohlensaurem und Chlor-Blei, das sich auch in der Natur findet (reines Chlorblei kommt bloss als vulkanisches Sublimat vor), und aus der Flüssigkeit kann Salzsäure, unter theilweiser Rückbildung der Verbindung, abdestillirt werden. Williamson bringt diese Beobachtungen in Beziehung zu der Dissociation der gelösten Salze und der Bildung von unterchloriger Säure in Salzen (schwefelsaures Natron, kohlensaurer Kalk) durch Chlor, was eine Spaltung des Salzes in Säure und Basis innerhalb der Lösung wahrscheinlich erscheinen lässt. *(J. ch. Soc. [2.] VIII. 36.)*

Nach Rammelsberg sind in den *Meteoriten* bisher nachgewiesen worden metallische Körper (Nickeleisen, mit Schreibersit); Schwefelmetalle (Oldhamit, Troilit, Magnetkies); Oxyde (Magneteisenerz und Chromeisenerz); Disilicate oder Glieder der Augitgruppe (Enstatit, Broncit, Augit), Singulosilicate (Olivin, Anorthit), Kieselsäure, Kohle (Graphit), Kohlenstoffverbindungen. Hieraus ergiebt sich folgende Gruppirung der M.: Chassignit (Olivin), Chladnit (Enstatit), Shalkit (Broncit), Busti (Enstatit und Augit), Eukrit (Anorthit und Augit), Howardit (Olivin, Anorthit und Augit), Olivin-Palasit (Olivin und Meteoreisen), Broncit-Pallasit (Broncit und Meteoreisen), Mesosiderit und Chondrit (?) (Olivin, Broncit und Meteoreisen) *(Ber. ch. Ges. III. 168.)* — T. E Thorpe hat, um die Frage nach der Selbständigkeit des *Nontronits* als Mineralspecies zu entscheiden, einen solchen analysirt und gefunden 2,68 % Kalk, Spuren Magnesia, 36,44 Eisenoxyd, 40,30 Kieselsäure, 20,96 Wasser, entsprechend $Fe_2O_3, 3SiO_2 + 5H_2O$. Offenbar ist er ein Zersetzungsproduct eines eisenreichen Silicats. *(J. ch. Soc. [2] VIII. 29.)* — L. J. Igelström hat auf der Eisensteingrube Hilläng in Dalarne *Knebelit* in grosser Menge aufgefunden; er kommt in Verbindung und imprägnirt mit Magneteisenerz, Kalkstein und Spuren Magnetkies vor und ergab 33,14 % Kieselsäure, 40,96 Eisenoxydul, 19,35 Manganoxydul und 6,55 Kalkerde. *(Berg- u Hüttenm. Ztg. XXIX. 91.)* — Bäumler, Ueber das Vorkommen der Eisensteine im westfälischen Steinkohlengebirge. *(Ztschr. f d. Berg- etc. Wesen. XVII. 426.)*

John Pattinson glüht die beim *Verzinken des Eisens entstehenden Abfälle*, welche neben metallischem Zink und dem Chlorid, Oxychlorid und Oxyd dieses Metalls noch Salmiak enthalten, mit einer ihrem Chlorgehalte äquivalenten Menge Kalk (wobei das Ammoniak aufgefangen werden kann) und erhält so alles Zink als Zinkoxyd. *(Mech. Mag. 1869. 390; Polyt. C.-Bl. 1870. 421.)*

Hess, R., Leuchtgas aus Wollfett. *(Musterztg. 1870. 79.)* — * Stein, W., Erkennung und Unterscheidung der Krappfarbstoffe für sich und auf Geweben. *(Polyt. C-Bl. 1870. 415.)* — * Abel, F. A., Zur Geschichte der explosiven Substanzen *(J. ch. Soc. [2.] VIII. 41.)* — Samuelson, B., Verbesserungen in der Fabrication von Schmiedeeisen und Stahl *(Pract. mech. J., 1869. 133; Polyt. C.-Bl. 1870. 405.)* — Stahlöfen (Heaton, Bérard, Heath). *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 93.)* — Zinkregenerativöfen. *(Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. XXIX. 92.)*

Ueber das Toluylendiamin,

von

G. Koch.

Verf. hat Untersuchungen mit dem Toluylendiamin, $C_7H_{10}N_2$, angestellt, das nach A. W. Hofmann ein Nebenproduct bei der Anilinfabrication ausmacht. Das Material stammte von Coupier in Poissy. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bildete es schöne grosse gestreifte Prismen; gef. 69,31 p. c. C und 8,43 H; ber. 68,85 C und 8,20 H.

Beim Behandeln des Toluylendiamins mit Essigsäureanhydrid entsteht *Diaceto-Toluylendiamin*, $C_7H_8(C_2H_3O)_2N_2$. Die Reaction findet unter Wärmeentwickelung statt und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen Masse, die durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten wird. Kochendes Wasser löst die Substanz leicht, und beim Erkalten scheidet sie sich in runden Drusen feiner weisser perlglänzender Nadeln wieder aus. (Gef. 63,88 p. c. C und 6,72 H; ber. 64,07 C und 6,80 H; gef. 41,2 Essigsäureanhydrid, ber. 41,65). Auch wenn man einen grossen Ueberschuss Anhydrid verwendet und bis auf 200° erhitzt, entsteht kein höheres Acetylderivat, woraus zu folgen scheint, dass die 4 Atome Wasserstoff im Toluylendiamin $\left.\begin{matrix}C_7H_6\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ nicht gleichwerthig sind.

— Erhitzt man Diaceto-Toluylendiamin mit genau so viel Natron, um 1 Atom Acetyl zu sättigen, auf 150°, so erhält man ein leichter lösliches Product, das in seinen Eigenschaften von dem Diacetotoluylendiamin verschieden ist und *Monoacetotoluylendiamin* zu sein scheint; die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmten ziemlich gut mit der Rechnung überein.

Das Diacetotoluylendiamin wird in heisser wässriger Lösung vom Brom leicht angegriffen und es scheiden sich selbst aus der heissen Lösung sofort feine Nadeln von *Bromdiacetotoluylendiamin* $C_7H_7Br(C_2H_3O)_2N_2$, aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol leicht rein erhalten werden können. Das Product ist weiss und krystallisirt in weissen, nicht zu Drusen angeordneten Nadeln (gef. 28,54 p. c. Br., ber. 28,09). Erhitzt man dieses Product mit überschüssiger Kalilauge auf 120°, so verwandelt es sich in eine unterhalb 100° schmelzende Substanz, die beim Erkalten krystallisirt, sich in heissem Wasser ziemlich leicht löst und wieder in perlglänzenden, dem Naphtalin ähnlichen Schüppchen abscheidet: *Monobrom-Monoaceto-Toluylendiamin*, $C_7H_8Br(C_2H_3O)N_2$ (gef. 32,68 und 31,68 p. c. Br, ber. 32,92). Bei weiterer Einwirkung von Kalilauge erhält man eine dem letzterwähnten Producte sehr ähnliche, von ihm schwer zu trennende Substanz, welche Monobromtoluylendiamin $C_7H_9BrN_2$ zu sein scheint (gef. 41,23 p. c. C, 4,59 H, 36,4 und 37,9 Br; ber. 41,99 C, 4,48 H und 39,80 Br).

Da das *flüssige Toluidin* von COUPIER ein Gemenge von *krystallisirbarem Toulidin* und flüssigen Pseudotoluidin ist, so war es von Wichtigkeit zu untersuchen, ob ihre *Acetylabkömmlinge* bei der Einwirkung von Kalilauge die ursprünglichen Basen oder ein und dieselbe Basis liefern. Käufliches flüssiges Toluidin wurde in Acettoluid verwandelt und mit überschüssigem Kali auf 130° erhitzt, wobei eine Basis erhalten wurde, welche fast ganz krystallisirte, es schien darnach, als ob das Acetopseudotoluid beim Verseifen in das gewöhnliche krystallis. Toluidin überginge, als aber von ROSENSTIEHL dargestelltes Pseudotoluidin ebenso behandelt wurde, wurde nur eine flüssige, mit dem Pseudotoluidin identische Basis erhalten. Die Isomerie der beiden Toluidine erhält sich also auch bei ihrer Abscheidung aus der Essigsäureverbindung. (*C. r. LXVIII. 1568.*)

Allgemeine Theorie der chemischen Wirkung; Darstellung des Oxyammoniaks,

von

E. J. MAUMENÉ.

Verf. hat das Oxyammoniak [Hydroxylamin LOSSEN] schon vor langer Zeit beobachtet, aus Rücksicht auf LOSSEN aber Nichts veröffentlicht. Verf. ist der Ansicht, dass sich der Wasserstoff, wenn er durch den Einfluss eines Metalls seine Wirkung auf eine Flüssigkeit ausübt, in *flüssigem* Zustande (in der Salzsäure gelöst) befindet und dass er sich deshalb anders verhält, als in gasförmigem Zustande, so dass Verf. die Bildung des Oxyammoniaks aus salpetersauren Salzen voraussehen konnte. Man erhält das Oxyammoniak leicht durch Behandeln des salpetersauren Kalis, Natrons und besonders Ammoniaks mit Zinn und Salzsäure.

Man kann 200 Grm. salpetersaures Ammoniak auf einmal zu der Oxydation verwenden. Dasselbe wird mit 2170 Grm. Salzsäure (von 1,12 Dichte) und in 3—4 Portionen mit 552 Grm. Zinn versetzt. Temperatursteigerung während der Reaction ist durchaus zu vermeiden, wenn man nicht das ganze Product verlieren will. Tritt Erwärmung ein, so muss man mit kaltem Wasser kühlen, bis sich die erste Portion Zinn aufgelöst hat; später ist die Kühlung nicht mehr so sehr erforderlich. Isolirt wird dann das Product nach LOSSEN.

Man erhält dabei kurze abgeplattete Prismen [von *salzsaurem* Hydroxylamin], welche als „unregelmässige sechsseitige Tafeln" (LOSSEN) auftreten, und die oft so wie gewisse Formen des Kalisalpeters aneinander gelagert sind. Die Krystalle lösen sich in absolutem Alkohol und geben mit Platinchlorid keinen Niederschlag,

aber ein etwas zerfliessliches Salz [von salzsaurem Hydroxylamin]. Die Krystalle sind keine Oktaëder, sondern kurze, anscheinend klinorrhombische Prismen, mit 52,6 p. c. HCl. Beim Zerreiben mit Kupferoxyd entwickeln sie Stickoxyd (LOSSEN). Nach Verf.'s Theorie können 7 CuO auf 1 H_3NO_2, HCl einwirken; in der Kälte wirken aber nur 4 CuO ein, nach

$$4\,CuO + H_3NO_2,HCl = Cu_2Cl + Cu_2 + 4\,HO + NO_2.$$

Das *salpetersaure* Salz lässt sich nur schwer krystallisirt erhalten. Versetzt man eine Lösung des salzsauren Salzes mit einer zur völligen Bildung des Chlors nicht ganz genügenden Menge von salpetersaurem Silber, und dampft das Filtrat ein, so erhält man einen Syrup. Dieses Salz ist wichtig, weil es in sehr vielen, bis jetzt nicht bekannten Fällen, bei der Reduction von salpetersauren Salzen entsteht. Es entwickelt etwas über 110° Stickoxyd:

$$NO_5,H_3NO_2,HO = 4\,HO + 2\,NO_2$$

nach LOSSEN. Nach Verf.'s Theorie erfolgt die Zersetzung jedoch nach

$$5\,(NO_5,H_3NO_2,HO) = 3\,(NO_5,H_3NHO) + 2.NO_5(HO)_4 + 2\,NO_2.$$

Bei der Reduction von salpetersauren Salzen kann man auch andere Producte erhalten. So beobachtet man in vielen Fällen (bei der Bildung von salpetrigsauren Salzen) das Entstehen eines dem Oxyammoniak verwandten Körpers, was sehr wahrscheinlich in den Versuchen von FREMY (*C. Bl. 1870. 110*) der Fall war. So kann bei der Behandlung von salpetrigsaurem Natron mit Natriumamalgam die Verbindung NO_3H_2 entstehen, die, wie leicht begreiflich ist, stark reducirende Eigenschaften besitzt; dieser Körper bildet sich in grosser Menge bei der Behandlung der Lösung von 1 Th. salpetrigsaurem Salze in 2 Th. Wasser (1,22 Dichte) mit dem Natriumamalgam 10 Hg + Na. Eine sehr verdünnte Nitritlösung (von 1,087 Dichte) giebt beim Behandeln mit einem reicheren Amalgam (4 Hg + Na) nur Ammoniak.

Verf.'s Theorie hat ihn auf die Entdeckung noch zweier Körper geführt, die sich bei vielen den erwähnten Reactionen sich anschliessenden Reactionen bilden, nämlich H_2N und HN. H_2N vereinigt sich mit Säuren zu Salzen, welche viel beständiger sind, als man meinen sollte. Giesst man in 10proc. auf 0° abgekühltes Ammoniak unter heftigem Rühren gleichfalls abgekühltes Brom, so findet keine Stickstoffentwickelung statt, und die entstehende Verbindung wird HBr, H_2N sein. Verf. ist mit der Untersuchung der in der Flüssigkeit enthaltenen Verbindung beschäftigt. *(C. r. LXX. 147.)*

Ueber die Verbrennungswärme von Bor und Silicium und das Verhalten des silicium- und kohlenhaltigen Eisens beim Frischen,

von

L. TROOST und P. HAUTEFEUILLE; H. STE-CLAIRE DEVILLE.

Die Verbindungen des Bors und Siliciums sind bis jetzt auf calorimetrischem Wege noch nicht untersucht worden, obgleich die Kenntniss der Verbrennungswerthe dieser Körper, und namentlich des Siciliums, von grossem Interesse ist, da letzteres bei verschiedenen metallurgischen Operationen der directen Oxydation unterliegt. Die Ursache hiervon liegt darin, dass die Eigenschaften des Bors und des Siliciums eine directe Bestimmung der Verbrennungswärme unmöglich machen. Man muss nothwendig einen Umweg über intermediäre Verbindungen machen, wodurch die Aufgabe complicirt wird.

1. *Wärme, entwickelt bei der Verbindung von Bor mit Chlor.* — Durch Einwirkung von trockenem Chlor auf trockenes amorphes Bor in der Muffel des Calorimeters

wurde eine directe Verbindung beider Elemente unter Entwickelung von Wärme erzielt. Da aber das Product zu flüchtig ist, um bei der Temperatur des Apparates condensirt werden zu können, musste gleich in dem Maasse, wie dasselbe entstanden, innerhalb derselben Muffel Wasser auf dasselbe zur Einwirkung gebracht werden. Zu diesem Zwecke wurde ein Glasrohr zweimal umgebogen, so dass 3 senkrechte Schenkel entstanden. In dem ersten Schenkel, durch welchen das Chlor einzutreten hatte, befand sich das Bor mit dünnen Glimmerblättchen umgeben, wodurch das Zerspringen der Glasröhre infolge der unter lebhafter Wärme- und Lichtentwickelung von Statten gehenden Reaction verhütet werden sollte. Das Borchlorid entwich durch die untere Oeffnung des dritten senkrechten Schenkels, der in eine geringe Menge Wasser eintauchte. Die Dämpfe, die sich der Einwirkung des Wassers innerhalb dieser Muffel entzogen, wurden in einer zweiten Muffel desselben Calorimeters mit neuen Mengen Wassers in Berührung gebracht. Zu Ende des Versuchs wurde dann die Flüssigkeit aus der zweiten Muffel in die erste gebracht in der Weise, dass sie mit der heissen Verbrennungsröhre in Berührung kam und das Wärmegleichgewicht dadurch rasch hergestellt wurde. Die entwickelte und gemessene Wärme ist demnach die Summe der Verbindungswärme von Chlor und Bor, und der Zersetzungswärme zwischen Borchlorid und Wasser. Um jene erstere für sich allein zu bestimmen, muss man diejenige Wärme kennen, welche die entstandene Menge Borchlorid bei seiner Zersetzung mit dem im Calorimeter enthaltenen Wasser entwickelt. Dieselbe wurde durch einen besonderen Versuch bestimmt, indem man eine angemessene Menge von vorher in dem Calorimeter bereiteten Borchlorid auf soviel Wasser einwirken liess, dass es zu dem Borchlorid genau in demselben Verhältnisse stand, wie bei dem ersten Versuche. So fand man, dass 1 Aequ. Borchlorid, indem es auf sein 140faches Gewicht Wasser einwirkte, 79200 Wärmeeinheiten entwickelte. Wird diese Menge von der Gesammtmenge der Wärme abgezogen, welche sich beim ersten Versuche entwickelt hat, so ergiebt sich als das Mittel von sechs übereinstimmenden Versuchen 104000 Wärmeeinheiten als die durch Verbindung von 1 Aequ. Bor mit 3 Aequ. Chlor entwickelte Wärme.

2. *Wärme, entwickelt bei der Verbindung von Bor mit Sauerstoff.* Um aus den Resultaten des ersten Versuches die Verbrennungswärme des Bors abzuleiten, bedienten sich die Verff. einer der von Favre erhaltenen Zahlen. Dieser hat gezeigt, dass durch Einwirkung von Chlor auf Wasser bei der Entstehung von 1 Aequ. sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart eines oxydirbaren Körpers 6800 Wärmeeinheiten entwickelt werden. Indem man nun von der Gesammtmenge der Wärme, welche durch den ersten Versuch entwickelt wird, so viel mal 6800 Wärmeeinheiten abzieht, als sich dabei Aequivalente Chlorwasserstoffsäure gebildet haben, beseitigt man den calorischen Effect, der von der Intervention des Chlors bei jener Reaction herrührt und erhält die Wärmemenge, die durch die Entstehung von in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöster Borsäure frei wird. Um hieraus diejenige Wärme zu berechnen, welche sich bei Entstehung von geschmolzener Borsäure entwickeln würde, muss man von jener die Wärme abziehen, welche das beim ersten Versuche erhaltene Gewicht Borsäureanhydrid bei seiner Lösung in Chlorwasserstoffsäure von gleichem Gewichte und gleicher Concentration wie beim ersten Versuche frei macht. Letztere Grösse wurde durch mehrere gut übereinstimmende Versuche festgestellt. Die Rechnung ergab für die Verbrennung von 1 Aequ. Bor zu Borsäureanhydrid 158620 Wärmeeinheiten. Zusammenstellung:

	für 1 Aequiv.	für 1 Gramm.
Verbrennungswärme von Bor in Sauerstoff	158600	14420
Verbindungswärme von Bor und Chlor	104000	9455
Zersetzungswärme von Borchlorid mit dem 140fachen Gewicht Wasser	79200	7200

Diese Zahlen beziehen sich auf amorphes Bor, welches durch Schmelzen von Borax mit Natrium erhalten worden war. Das gut mit Wasser gewaschene Product wurde successive mit Salzsäure, Fluorwasserstoffsäure und Nitrofluorwasserstoffsäure behandelt, dann wieder mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefeläure getrocknet. Während der Reinigung wurde jede Temperaturerhöhung vermieden, damit das Bor seine Eigenschaft, sich bei gewöhnlicher Temperatur in Chlor leicht zu entzünden, nicht verliere. Die obigen Zahlen beziehen sich daher auf die am leichtesten angreifbare Modification des Bors. Mit der Bestimmung der Verbrennungswärme der anderen Varietäten des Bors sind die Verf. gegenwärtig beschäftigt. (*Compt. rend. LXX. 185.*)

3. *Wärme, entwickelt bei der Verbindung von amorphem Silicium mit Chlor.* — Silicium verbindet sich an sich nicht direct mit Chlor; wohl aber wenn man ihm eine geringe Menge amorphes Bor beimischt. Das Chlor entwickelt bei

seiner Einwirkung auf letzteres so viel Wärme, um einige Theile Silicium zur Rothgluth zu erhitzen, und wenn infolge dessen die Reaction einmal begonnen, so geht sie in glatter Weise zu Ende. Hierauf gründeten die Verf. ihre Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme des Siliciums. Amorphes Silicium wurde mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes amorphem Bor gemischt und in einen Apparat gebracht, der dieselbe Einrichtung hat, wie der unter 1. beschriebene. Die durch den Versuch bestimmte Wärmeentwickelung rührt her zunächst von der Verbindung des Bors mit Chlor und der Reaction des Borchlorides auf Wasser und dann von der Verbindung des Siliciums mit Chlor und der Reaction des entstandenen Siliciumchlorides auf Wasser. Man eliminirt die durch die Intervention des Bors entwickelte Wärme, welche man nach der oben gegebenen Zusammenstellung berechnet und bringt dann auf ähnliche Weise wie bei 2. die Reaction zwischen Siliciumchlorid und Wasser in Rechnung. Zu diesem Zwecke wurde durch directe Versuche bestimmt, dass durch Einwirkung von 1 Aequ. Siliciumchlorid auf das 140fache Gewicht Wasser 40825 Wärmeeinheiten entstehen und unter Anwendung dieser Zahl ergab sich aus mehreren übereinstimmenden Versuchen 5630 Wärmeeinheiten für die Verbindung von 1 Gramm amorphem Silicium mit Chlor.

4. *Wärme, entwickelt bei der Verbindung von amorphem Silicium mit Sauerstoff.* — Wenn man von dem Resultate des vorigen Versuches die Wärmemenge abzieht, welche durch die Entstehung von Salzsäure in dem betreffenden Verdünnungsgrade frei wird, so erhält man zunächst die Wärme, welche entsteht durch Umwandlung von Silicium in Kieselsäurehydrat. Um endlich von letzterer zu derjenigen Wärmemenge überzugehen, welche durch Entstehung von Kieselsäureanhydrid aus Silicium frei werden würde, so muss noch diejenige Wärmemenge bestimmt werden, die nöthig ist, um das Hydrat in das Anhydrid überzuführen. Letzterer Werth wurde dadurch bestimmt, dass man beide Formen der Kieselsäure in Kieselfluorwasserstoffsäure überführte und die dabei entwickelten Wärmemengen verglich. So berechneten sich schliesslich für die Verbrennungswärme von 1 Gramm Silicium zu wasserfreier Kieselsäure 7830 Wärmeeinheiten.

5. *Wärme, entwickelt bei der Umwandlung von amorphen Silicium in krystall. und in geschmolzenes Silicium.* — Diese Umwandlungswärme wird erhalten, wenn man die verschiedenen Varietäten des Siliciums in Nitrofluorwasserstoffsäure löst. Durch Einwirkung von gleichen Mengen dieser Säure auf gleiche Gewichte amorphen und krystallistirten Siliciums bestimmten die Verff. die Differenz der calorischen Effecte in beiden Fällen und daraus die Differenz der entsprechenden Verbrennungswärmen. Man fand, dass ein Gramm amorphes Silicium, indem es in krystallisirtes übergeht, 290 Wärmeeinheiten entwickelt. Was das geschmolzene Silicium betrifft, so giebt es bei der Einwirkung von Nitrofluorwasserstoffsäure dieselbe Wärmemenge wie krystallisirtes. Diese Uebereinstimmung ist nicht überraschend, wenn man erwägt, dass das Silicium in beiden Zuständen dieselbe Dichtigkeit hat. Wöhler und Deville haben übrigens festgestellt, dass das geschmolzene Silicium beim Erstarren krystallisirt und dass diese Krystalle Formen haben, wie das aus seiner Lösung in Aluminium auskrystallisirte.

Zusammenstellung:

Amorphes Silicium.	für ein Gramm.	für 1 Aequ. Si = 14	für 1 Aequ. Si = 21
Verbrennungswärme von Silicium in Sauerstoff	7830	109620	164430
Verbrennungswärme von Silicium in Chlor	5630	78820	118230
Zersetzungswärme von Chlorsilicium mit dem 140fachen Gewicht Wasser	2915	40820	61220
Umwandlungswärme beim Uebergang von amorphem in krystallisirtes Silicium	290	4060	6090

Aus diesen Zahlen im Vergleich mit den für das Bor angegebenen folgt, dass für gleiche Gewichte die Verbrennungswärme des Bors grösser ist als die des Kohlenstoffs und letztere grösser als die des Siliciums. Vergleicht man dagegen äquivalente Gewichte, so ergiebt sich, dass 1 Aequ. Silicium mehr als zweimal so viel Wärme entwickelt, als 1 Aequ. Kohlenstoff, indem sich beide mit der gleichen Menge Sauerstoff verbinden. Wenn der Kohlenstoff blos zu Kohlenoxyd verbrennt, wie dies bei vielen metallurgischen Processen der Fall ist, so giebt er ungefähr nur $^1/_5$ der Wärme, welche das Silicium bei seinem Uebergange in Kieselsäure freimacht. Diese Resultate sind geeignet, um einige Erscheinungen in dem Verhalten des siliciumhaltigen Eisens zu erklären. Dieses nimmt beim Bessemern eine höhere Temperatur an als gewöhnliches Roheisen, was nicht nur

von der verhältnissmässig grösseren Wärmeentwickelung bei der Verbrennung des Siliciums, sondern auch daher rührt, dass das Verbrennungsproduct des letzteren als Schlacke im Converter zurückbleibt, während die durch die Verbrennung des Kohlenstoffes entwickelte Wärme mit dem entweichenden Kohlenoxyd fortgeht. In Bezug hierauf haben die Verf. einige besondere Versuche ausgeführt. Siliciumhaltiges Roheisen wurde in einem Kalktiegel durch den Strahl einer mit Sauerstoff gespeisten Leuchtgasflamme geschmolzen. Die Schmelze oxydirte sich ganz ruhig selbst bei einem erheblich grossen Sauerstoffüberschusse. Das durch einen Gasstrom in fortwährender Bewegung erhaltene Metall bedeckte sich mit einer irisirenden Schicht, welche sich an den Rand der Oberfläche zog und fortwährend durch eine neue Schicht ersetzt wurde, wie beim Abtreiben des Silbers. Man kann hierbei ohne den Gang der Erscheinung zu verändern die Temperatur weit über den Schmelzpunkt des Eisens steigern. Ganz anders verhält sich kohlenstoffhaltiges Roheisen, welches unter gleichen Umständen unter lebhaftestem Funkensprühen schmilzt und bei stärkerem Erhitzen unter Umherspritzen glühender Eisenkügelchen lebhaft verbrennt. Die Entstehung der Funken wird nach Deville durch das Kohlenoxyd bewirkt, welches sich an denjenigen Stellen, wo die Temperatur am höchsten ist, löst, und dann in den weniger heissen Partien ein förmliches Aufschäumen und Umhersprühen bewirkt. Sehr siliciumreiches Roheisen dagegen vermag kein Kohlenoxyd zu lösen, da dieses wie Caron gezeigt hat, durch Silicium zersetzt wird. Hieraus erklärt sich der Unterschied in dem Verhalten beider Roheisensorten beim Frischen. Durch Zusatz von siliciumfreiem, manganreichen Eisen zu ruhig fliessendem siliciumhaltigen Roheisen bei hoher Temp. entsteht lebhaftes Funkensprühen, weil das Mangan das Silicium eliminirt. (*Compt. rend. LXX. 252.*)

H. Sainte Claire Deville bemerkt hierzu, dass er, indem er eine mit Sauerstoff gespeiste Leuchtgasflamme auf gewöhnliches Roheisen in einem Kalktiegel einwirken lässt, nach Belieben geringes Funkensprühen oder eine wahre Feuergarbe erzielen kann. Es genügt die geblasenen Gase sehr oxydirend oder sehr reducirend zu machen. Im ersteren Falle sind die Funken sehr zahlreich und das Metall spratzt beim Erkalten unter Entwickelung von Kohlenoxyd auf. Deville erklärt beide Erscheinungen, wie oben bemerkt, aus derselben Ursache die Auflösung von Kohlenoxyd erfolgt in dem heissen Metalle in immer steigendem Verhältnisse und entwickelt sich aus den kälteren Theilen ganz ähnlich wie Kohlensäure beim Oeffnen einer Flasche Selterwasser. Die dadurch fortgeschleuderten Metalltröpfchen oxydiren sich in der Atmosphäre, lösen dabei von neuem Kohlenoxyd, spratzen wieder und theilen sich dabei in kleinere Funken u. s. w., daher die vielen Lichtblitze und das Geräusch, welches diese Funken begleitet. — Auf eine ähnliche Weise lässt sich auch die Erscheinung erklären, dass Kohle beim Anzünden nur sprüht, wenn sie vorher befeuchtet wurde: der Wasserdampf, der in den Poren entsteht, spielt hier dieselbe Rolle, wie das in dem geschmolzenen Metall gelöste Kohlenoxyd. (*Compt. rend. LXX. 256.* Vergl. *C.-Bl. 1870. 197.*)

Verfahren zur chemischen Analyse der Milch,

von

E. H. v. Baumhauer.

Die hauptsächlichste Verfälschung, welche die Milch erleidet, besteht im Wegnehmen des Rahms und Zusetzen von Wasser. Deshalb glaubte man, dass die Bestimmung des Rahmgehaltes mittels des *Cremometers* oder *Lactoskops* in Verbindung mit der Bestimmung des specifischen Gewichtes mit Hülfe des Araeometers genügend sei, um nicht allein sicher darüber zu entscheiden, ob die Milch überhaupt eine solche Verfälschung erlitten hat, sondern auch um bestimmen zu können, in welchem Maasse das Abrahmen und die Verdünnung stattgefunden hat. Zur Erörterung dieser Frage hat der Verf. verschiedene Versuche angestellt und dabei zunächst drei Punkte ins Auge gefasst: 1) Vermag das Araeometer das specifische Gewicht der Milch genau anzugeben? 2) Lässt sich aus dem specifischen Gewichte der abgerahmten Milch die Menge der in ihr aufgelösten Substanz angeben? 3) Giebt das Cremometer und das Lactoskop die Menge der in der Milch suspendirten Fettkügelchen mit Sicherheit an?

An sich erhellt, dass die Bestimmung des specifischen Gewichtes *allein* (obgleich sie in manchen Ländern die einzige von der Polizei angewendete Untersuchungsmethode ist) nicht viel nützen kann, denn die in der Milch gelösten Substanzen machen dieselbe specifisch schwerer, während die darin suspendirten Fettkügelchen das specifische Gewicht wiederum vermindern. Wenn man nun einer abgerahmten Milch Wasser zusetzt, so kann es treffen, dass eine so verfälschte Milch genau dasselbe specifische Gewicht hat, wie eine sehr rahmreiche, von jedem Wasserzusatze freie Milch. Weiter ist hervorzuheben, dass das Araeometer in seiner gebräuchlichen Form nicht wohl zur Bestimmung des specifischen Gewichtes geeignet ist. Zuvörderst ist der Ausdehnungscoefficient der Milch unbekannt und Tabellen, die von einigen Beobachtern auf emiprischem Wege hergestellt sind, haben nur geringen Werth, da das Verhältniss zwischen den in Lösung vorhandenen Stoffen in den verschiedenen Proben von Milch bedeutend variirt. Aus diesem Grunde ist man schon genöthigt, immer bei der gleichen Temperatur zu arbeiten. Ferner ist zu beachten, dass ein Scalenaräometer, welches man in die Milch eintaucht, bis zu einer grösseren Tiefe einsinkt, als die ist, bei der es nach einigen Oscillationen stehen bleibt. Deshalb bleibt Milch an dem Scalenrohre hängen, macht das Instrument schwerer und drückt dasselbe zu tief in die Flüssigkeit hinein. Dieser Fehler, welcher einer Ungenauigkeit von $\pm$ 5 p. c. Wasser entsprechen kann, ist begreiflicherweise um so grösser, je kleiner das Volumen des Araeometers im Verhältnisse zum Durchmesser des Halses ist. Verf. überzeugte sich speciell durch Bestimmung des specifischen Gewichtes bei verschiedenen Milchproben einerseits mittels einer hydrostatischen Waage und andererseits sowohl mit einem Chevallier'schen Galactometer als auch mit einem Geissler'schen Araeometer (welches bei einem Volumen von 50 C.-C. einen Hals von höchstens 3 Mm. Durchmesser hat), dass die Angaben beider Instrumente nur höchst unvollkommen mit den Ergebnissen der hydrostatischen Wägung übereinstimmten. Dies gilt ganz besonders von der rahmhaltigen Milch, bei welcher noch ein zweiter Umstand auf die Beeinträchtigung der Genauigkeit Einfluss übt. Da nämlich bei einer solchen Milch innerhalb einer Flüssigkeit, die specifisch schwerer als Wasser ist, Fettkügelchen in fortdauerndem Aufsteigen sich befinden, so liegt hier ein ähnlicher Fall vor, wie bei einer klebrigen Flüssigkeit, in der Luftblasen aufsteigen. Die Bläschen setzen sich an die untere Fläche des Araeometers an und ertheilen demselben einen Druck nach oben.

Ueberdies steht, wie der Verf. gefunden, auch bei der abgerahmten Milch das specifische Gewicht in gar keinem bestimmten Verhältnisse zur Summe der gelösten Bestandtheile (für die rahmhaltige Milch versteht sich dies, wie oben gezeigt, von selbst). Denn die relative Menge des Milchzuckers, des Caseïns, der Extractstoffe und der unorganischen Salze bleibt bei Milch von verschiedenen Kühen nicht dieselbe. Ebenso haben des Verf.s Versuche dargethan, dass zwischen den Angaben des Cremometers oder des Lactoskops und dem Gehalte an durch Aether extrahirbarem Fette nur sehr wenig Beziehung stattfindet. Dies ist namentlich bei einer Milch, welche auf einige Entfernung transportirt worden ist, wegen des dadurch verursachten Rüttelns ganz erklärlich. Verf. füllte ein Cremometer mit nicht geschüttelter Milch, ein zweites mit Milch, die eine Minute lang, ein drittes mit solcher, die zwei Minuten lang geschüttelt war u. s. f. In den Cremometern, welche nur wenig Minuten lang geschüttelte Milch enthielten, bildete sich bald eine deutlich getrennte Rahmschicht, welche 1—2 p. c. des Volumens einnahm und unter der sich am anderen Morgen eine zweite Schicht fand, welche ein ganz anderes Ansehen zeigte, als die obere. In der 10 Minuten länger geschüttelten Milch hatten sich schon in dem Augenblicke, wo sie in das Cremometer gegossen wurde, Klümpchen gebildet, welche auf der Oberfläche schwammen und in einem Instrumente 2—3, in einem anderen 11—12 p. c. des Inhaltes einnahmen. In sämmtlichen Cremometern bildete sich bei ruhigem Stehen eine zweite Rahmschicht, welche um so schwächer erschien, je länger die Milch geschüttelt worden war. Natürlich wichen die Angaben der Cremometer sehr von einander ab; während die nicht geschüttelte Milch $8^1/_4$ zeigte, gaben die übrigen Proben zwischen 10 und 6.

Hiernach ist klar, dass weder die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch, noch die Bestimmung des Rahmgehaltes derselben, den Grad der Verfälschung sicher erkennen lassen; höchstens könnten solche Proben dazu dienen, einen Wasserzusatz, von 10, 20, 30 und 40 p. c. und ein sehr weit getriebenes Abrahmen nachzuweisen.

Aus diesen Gründen pflegt man bei chemischen Untersuchungen von derartigen Proben abzusehen und bestimmt dafür die einzelnen Bestandtheile der Milch direct auf gewichts- oder maassanalytischem Wege. Da indess das zur Bestimmung der Trockensubstanz nöthige Eindampfen der Milch wegen der sich bildenden Haut Schwierigkeiten bereitet, so dampft man in der Regel die Milch mit einem Zusatze von pulverförmigen porösen Materialien (Gyps, gestossenem Marmor, schwefelsaurem Baryt, Holzkohle, Sand) ein. Hierbei ist es nöthig, namentlich gegen das Ende hin, bei derartigen Gemengen fortwährend mit einem Spatel zu rühren. Der Verf. umgeht diese Unbequemlichkeit dadurch, dass er ein abgemessenes Quantum Milch,

durch eine entsprechende, wohl getrocknete und gewogene Sandmenge auf einem Filter einsaugen lässt und mit dem Filter trocknet; dann nach Wägung des Rückstandes denselben zur Bestimmung des Fettgehaltes mit Aether und schliesslich zur Zuckerbestimmung mit siedendem Wasser auszieht. Das Specielle des Verfahrens ist folgendes: In einer mit drei Füssen versehenen kreisrunden Platte aus Kupferblech befinden sich in entsprechenden Entfernungen von einander mehrere kreisrunde Löcher von 5 Centimeter Durchmesser. In diese hängt man Ringe, welche aus einem massiven Glasstabe angefertigt sind und einen Durchmesser von ungefähr 4 Centimeter haben. (Durchmesser des Glasstabes 3 Mm.) und mittels dreier angeschmolzener Glashaken in die Oeffnung eingesetzt werden können. Statt der Glasringe wendet Verf. auch ähnliche aus gebranntem Thone an. In jeden der Ringe steckt man ein in gewöhnlicher Weise zusammengefaltetes glattes kleines Filter (ohne Trichter) und füllt es bis auf $^1/_2$ Centimeter unterhalb des Randes mit Sand (vorher mit Salzsäure gut ausgewaschen und stark geglüht). Zur späteren Behandlung der Filter (Trocknen etc.) dienen noch kleine Bechergläser mit abgesprengtem Boden, auf welchen die Glasringe mit ihren angelötheten Haken ruhen, so lange sie im Exiccator stehen oder gewogen werden. Die Grösse der Filter war derart, dass sie, mit Sand gefüllt, sammt Ring und Becherglas zwischen 68 und 75 Gr. wogen. Eine so mit Filtern besetzte Kupferscheibe oder auch zwei übereinander werden in ein Paraffintrockenbad von entsprechender Grösse gesetzt, von dessen Decke oben eine zu einer kleinen Woulf'schen Flasche führende Glasröhre führt, und durch dessen Boden ein mittels Schwefelsäure und Chlorcalicum getrockneter Luftstrom eingesogen werden kann. — Bei der Ausführung der Analyse verfährt man folgendermassen. Man besetzt die Löcher der Trockenplatte mit numerirten und mit Sand gefüllten Filtern, trocknet vollständig aus und wägt dann nach dem Abkühlen im Exiccator jedes Filter, nachdem man es mittels seines Ringes auf das abgesprengte Becherglas gesetzt, also sammt diesem. Hierauf beschickt man Jedes mit 10 C.-C. Milch mittels einer Pipette, wobei man dafür Sorge trägt, dass die Milch auf der ganzen Oberfläche des Sandes, mit Ausnahme des äussersten Randes möglichst gleichmässig vertheilt wird. Der Sand kann die Milch (falls dieselbe nicht allzusehr mit Wasser verdünnt war) vollständig aufsaugen, so dass die Spitze des Filters nicht feucht wird. Hierauf wird im Trockenbade so lange auf ungefähr 60—70° erhitzt, als der durchstreichende Luftstrom noch Wasser absetzt; dann steigert man die Temperatur auf 100 und 105° und ermässigt die Aspiration. Dies dauert 4—5 Stunden, während welcher Zeit man sich um den Process nicht weiter zu kümmern braucht, als etwa von Zeit zu Zeit den Stand eines in den Apparat eingesenkten Thermometers zu beobachten. Man lässt im Exsiccator erkalten und bestimmt durch Wägung das Mehrgewicht, welches die Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile ausmacht. Eine einmalige Wägung genügt denn fast nie hat Verf. nach $1^1/_2$ St. fortgesetztem Trocknen eine irgendwie bemerkbare Gewichtsabnahme finden können. Zur Bestimmung des Fettes werden nun die Filter einzeln in Trichter gesetzt, welche soviel grösser sein müssen, als die Filter, dass dieselben sammt dem Ringe vollkommen darin hängen und der Trichterrand noch ein Stück über den Filterrand hinausragt. Auf das Rohr des Trichters ist ein mittels Quetschhahn verschlossenes Kautschukrohr aufgeschoben. Man übergiesst das Filter ganz und gar mit wasserfreiem Aether, zieht denselben nach Verlauf einer halben Stunde durch Oeffnen des Quetschhahnes ab, wiederholt diese Operation zweimal und wäscht schliesslich noch ein Paar Mal mit Aether nach, stellt die Filter dann wieder in den Trockenapparat und bestimmt die Gewichtsabnahme. (Das von einigen Chemikern vorgeschlagene Verfahren, die ätherische Lösung abzudumpfen und den bei 100° getrockneten Rückstand zu wägen, empfiehlt der Verf. nicht, und zwar sowohl wegen des Verlustes, der dadurch herbeigeführt wird, dass die ätherischen Lösungen sich stark an den Wandungen der Abdampfschalen hinaufziehen, als auch wegen der von ihm beobachteten Thatsache, dass das auf solche Weise getrocknete Fett theilweise zersetzt wird.) — Die Bestimmung des Milchzuckers geschieht dadurch, dass man die Filter wieder in den Trichter zurückbringt und nun, ganz ebenso wie vorher mit Aether, mehrere Mal mit heissem Wasser auszieht. Nimmt man ungefähr 90 C.-C. Wasser und giesst dieselben allmälig in kleinen Quantitäten auf, so hat man mehr als zum vollständigen Extrahiren des Zuckers erforderlich ist. Das Caseïn ist jedoch in Wasser nicht unlöslich, so dass die Filter bei Wiederholung der Behandlung mit Wasser noch an Gewicht verlieren. Die letzte Flüssigkeit enthält aber keinen Zucker mehr, wovon sich der Verf. durch Versuche überzeugt hat. Die Resultate werden auf 1000 C.-C. Milch berechnet, was nach des Verf.'s Ansicht rationeller ist, als Angaben nach Gewichtsprocenten da man die Milch nicht wägt, sondern misst. Die analytischen Resultate, welche der Verf. zur Empfehlung seiner Methode mittheilt, stimmen sehr gut untereinander überein.

Hieran schliesst sich eine tabellarische Zusammenstellung vieler Milchanalysen, die der Verf. in früheren Jahren ausgeführt hat, bezüglich deren wir auf das Original verweisen. (*Aus Arch. Néerlandaises IV., 1869, durch Polyt. Journ. CXCV. 178.*)

Ueber die Darstellung von wasserfreier Salpetersäure,

von

Odet und Vignon.

Nach H. Ste-Claire Deville stellt man bekanntlich wasserfreie Salpetersäure dar, indem man Chlor, welches über Schwefelsäure und Chlorcalcium vollständig getrocknet ist, auf vollständig trockenes salpetersaures Silber zuerst bei 95⁰ und dann constant zwischen 58 und 60⁰ einwirken lässt. Das Anhydrid wird in einer kalt gehaltenen U-förmigen Röhre condensirt und setzt sich in wohlausgebildeten Krystallen ab (vergl. *C.-Bl. 1849. 311*). Da nun Gerhardt gezeigt hat, dass die Anhydride der einbasischen organischen Säuren dargestellt werden können, indem man auf ihre wohl getrockneten Salze die Chlorüre der entsprechenden sauerstoffhaltigen Radicale der Säuren einwirken lässt, so hofften die Verff. diese Methode auch zur Darstellung des Salpetersäureanhydrids anwenden zu können. Es wurde deshalb eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die zu folgenden Resultaten führten.

Die Darstellung der wasserfreien Salpetersäure nach Deville's Verfahren ist eine Arbeit, die sehr viel Aufmerksamkeit verlangt. Das Silbersalz muss krystallisirt und völlig frei von überschüssiger Säure sein. Der Apparat ist sorgfältig auszutrocknen und alle Verschlüsse mit Kork oder Kautschuk sind zu vermeiden. Die Austrocknung nimmt man in einem Kohlensäurestrome bei 180⁰ vor. Auf solche Weise sind die Schwierigkeiten ziemlich beseitigt. Die Verff. erhielten in weniger als einer Stunde eine hinreichende Menge krystallisirten Salpetersäureanhydrids, um die Eigenschaften dieses Körpers zu untersuchen.

Nitroylchlorür wird dargestellt, indem man Phosphoroxychlorür auf salpetersaures Blei, oder besser noch auf salpetersaures Silber einwirken lässt. Es ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die bei + 5⁰ siedet und bei — 31⁰ noch nicht fest wird. In Berührung mit Wasser zersetzt es sich in Salpetersäure und Salzsäure. Die Verff. leiteten die Dämpfe des Nitroylchlorürs über trockenes salpetersaures Silber bei 60—70⁰ und fingen die Producte der Reaction in einer angelötheten, mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz umgebenen Röhre auf. Es wurden farblose prismatische und nadelförmige Krystalle erhalten, welche alle von Deville angegebenen Eigenschaften des *Salpetersäureanhydrids* besassen (Flüchtigkeit in einem Kohlensäurestrome, Zersetzung in Sauerstoff und Untersalpetersäure in Berührung mit Luft und beim Erwärmen). Der Apparat, dessen sich die Verff. bedienten, ist so eingerichtet, dass er die Darstellung des Anhydrids auch als Vorlesungsversuch auszuführen gestattet. Er besteht aus zwei vor der Lampe zusammengelötheten U-förmigen Röhren. Jede enthält ungefähr 140—150 Gr. salpetersaures Silber. Man erhitzt auf etwa 60⁰; in die erste Röhre lässt man tropfenweise Phosphoroxychlorür, welches in einer Mariotte'schen Flasche enthalten ist, einfliessen. Es entsteht Nitroylchlorür, welches auf das in der zweiten Röhre enthaltene Silbernitrat einwirkt. An letztere Röhre ist der Condensator angeschmolzen, der ein kleines Reservoir zur Auffangung der flüssigen Producte enthält und durch eine Kältemischung auf — 25⁰ abgekühlt wird. Die beiden Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$3.\left.\begin{matrix}NO_4\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}PO_2\\Cl_3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}PO_2\\3Ag\end{matrix}\right\}O_6 + 3.\left.\begin{matrix}NO_4\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}NO_4\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}NO_4\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}NO_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Man kann die von Deville angegebene Darstellung des Anhydrids vielleicht dadurch erklären, dass man zwei Phasen der Reaction annimmt. In der ersten würde sich unter Sauerstoffentwickelung Nitroylchlorür bilden, welches dann auf das überschüssige salpetersaure Silber einwirkt nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}NO_4\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\Ag\end{matrix}\right\} + O_2 + \left.\begin{matrix}NO_4\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}NO_4\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}NO_4\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}Cl\\Ag\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}NO_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$$

Die grosse Menge Silbernitrat, welche Deville verwendete, und die Langsam-

keit, mit der er das Chlor darüber leitet, sprechen für diese Ansicht. (*C. r. LXIX. 1142.*)

Neuerlich haben die Verff. direct nachgewiesen, dass der Process wirklich in dieser Weise verläuft, indem sie die Entstehung von Nitroylchlorür dargethan. Der zur Darstellung dienende Apparat stimmt mit dem von DEVILLE beschriebenen überein. (DEVILLE „verbindet * ein U-Rohr, welches das im Kohlensäurestrome völlig getrocknete salpetersaure Silber enthält, mit einem U-Rohre, dessen Boden kuglig aufgeblasen ist, um eine während des Versuchs mit übergehende sehr flüchtige Flüssigkeit aufzunehmen. Das Rohr, in dem sich das salpetersaure Silber befindet, wird in Wasser getaucht, worüber man eine dünne Oelschicht gegossen hat und letzteres über einer Lampe erhitzt.") In das erste Rohr bringen die Verff. 80 Gr. Silbernitrat und erhitzen auf 95—100°. Der Chlorstrom wird so regulirt, dass in 2 Stunden nur 1 Liter hindurchgeht. Nach Verlauf von 5 Stunden hatten sich in dem Condensationsrohre ungefähr 2 C.-C. einer Flüssigkeit angesammelt. Das Condensationsrohr wurde von dem ersten Rohre getrennt, aber in der Kältemischung gelassen und dann das Chlor durch einen Strom trockener Kohlensäure vertrieben, bis das entweichende Gas Lackmus nicht mehr bleichte. Die condensirte Flüssigkeit war schwach bräunlichgelb gefärbt und begann schon bei der Berührung der Glasröhre mit der Hand zu sieden. Wasser löste sich ohne Entwickelung rother Dämpfe und gab Salzsäure und Salpetersäure. Hiernach kann sie nichts Anderes sein als Nitroylchlorür. (*C. r. LXX. 96.*)

---

* Um das Zusammenschmelzen der Röhren zu umgehen, verbanden die Verff. dieselben der Art, dass sie die Enden derselben übereinander steckten, den Zwischenraum zwischen beiden mit Asbest ausstopften und mit geschmolzenem Paraffin ausgossen.

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in kohlensaurem Wasser, von ALF. COSSA. Folgende Tabelle giebt die Löslichkeitsverhältnisse mehrerer Kalkmineralien unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur an. Die Resultate beziehen sich auf fein pulverisirte Substanz, welche in kohlensaurem Wasser schwebend erhalten wurde.

Substanz	Temperatur	Druck	1000 Th. lösen
Marmor von Carrara	+ 7,5—9,5°	752 Mm.	1,181 Th.
„ „ „	+ 20,5—22°	741—746 Mm.	0,9487 Th.
„ „ „	+ 26—28°	737—742 „	0,855 Th.
Kreide von Lüneburg	+ 18°	740 Mm.	0,835 „
Künstlich gefällter kohlensaurer Kalk	+ 18°	739,7 Mm.	0,950 „
Isländischer Doppelspath	+ 18°	735,1 „	0,970 „
Kalkspath (Balma di Puzuot-Turin)	+ 12°	754,2 „	1,223 „
„ (Skalen. von Traversella)	+ 12°	754,2 „	1,212 „
Dolomit (krystallis., Traversella)	+ 11,5°	748,7 „	0,654 „
„ (undurchsichtig, klein krystall., Traversella)	+ 11,5°	754,6 „	0,725 „
„ „ grosse Krystalle, „	+ 11°	745,7 „	1,224 „
„ (durchsichtig, gross krystall., Traversella)	+ 11°	749,1 „	1,073 „
Oolithkalk (Pioverno, Friaul)	+ 15°	747 „	1,252 „
Dolomitischer Kalk (Monticello, Friaul)	+ 15,5°	739,9 „	0,573 „

(*Journ. pr. Ch. CVII. 125.*)

Den Bitterstoff der gelben Lupine konnte A. BEYER isoliren, und zwar nach folgender Methode: Die wässrige Lösung des alkoholischen Extractes wurde zuerst mit essigsaurem, dann mit basischessigsaurem Bleioxyd gefällt, das Filtrat mit HS vom Blei befreit, der Schwefelwasserstoff entfernt und dann mit Gerbsäure gefällt. Der gerbsaure Niederschlag wurde durch Zerreiben mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol gelöst und die Lösung mit einem Ueberschusse von frischem gefällten Bleioxydhydrat erwärmt. Man destillirte nach Entfernung der wenigen Spuren gelösten Bleies den Alkohol ab und liess den Rest langsam verdunsten. Durch mehrmaliges Lösen in Alkohol erhielt man zuletzt das Alkaloid als einen ziemlich farblosen, stark alkalisch reagirenden, unangenehm riechenden, öligen Rückstand. Die charakteristischen Eigenschaften sind folgende: Die wässrige Lösung wird mit Gerbsäure in weissen Flocken gefällt, mit molybdän-phosphorsaurem Natron giebt sie einen hellgelben Niederschlag. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung geht ein Theil der Basis mit in das Destillat über, welches dann mit Jodlösung eine rothbraune bis violette

Reaction giebt. Wir haben es also hier, wie bereits Siewert erwähnt hat, mit einer flüchtigen Basis zu thun."

Die alkoholische Lösung der Chlorverbindung giebt mit Platinchlorid einen aus goldgelben glänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag. Die wässrige Lösung derselben giebt ebenfalls die Jodreaction. Die Jodverbindung bildet schöne rubinrothe Krystalle. Die freie Basis ist in Alkohol sehr leicht löslich, ebenso in Aether. Sie besitzt einen ätzend bitteren, zum Husten reizenden Geschmack. Die im Destillate flüchtig übergehende Basis erwies sich durch die Analyse als identisch mit der zurückbleibenden. Es wird sonach nach der hier beschriebenen Methode der Darstellung nur ein Alkaloid gewonnen während Siewert bis jetzt deren drei nachwies, das *Methylconiin*, das *Conydrin* und das *Methylconydrin*. *(Landwirthschaftl. Versuchsstation Jahrg. 1868.)*

Ueber die Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd in Sauerstoff unter hohem Drucke; von Frankland. Durch frühere Untersuchungen *(C.-Bl. 1862. 920.)* hat der Verf. dargethan, dass die Leuchtkraft eines glühenden Gases mit dem atmosphärischen Drucke proportional abnimmt. Später *(C.-Bl. 1867. 1053.)* hat er sich dahin ausgesprochen, dass das Licht einer gewöhnlichen Leuchtgasflamme nicht, wie man allgemein nach Humphrey Davy annimmt, von glühenden, gasförmigen Kohlenwasserstoffen von hohem spec. Gew. herrühre. Jetzt hebt er hervor, dass es noch mehr Flammen giebt, die in hohem Grade leuchtend sind, und dennoch unmöglich feste glühende Theilchen in sich enthalten können; so z. B. die Flamme des in Sauerstoffgas brennenden metallischen Arsens, welches schon bei 180° flüchtig ist, während die Verbrennungsproducte (Arsenigsäureanhydrid) bei 218° Dampfform annehmen. Ferner die des in Sauerstoff oder Stickoxyd verbrennenden Schwefelkohlenstoffdampfes, des in Sauerstoff verbrennenden Phosphors (Phosphorsäureanhydrid ist schon bei Rothglühhitze flüchtig). In allen diesen Flammen können nur gasförmige Bestandtheile enthalten sein. Verf. schliesst hieraus, dass dichte Gase und Dämpfe bei viel niedrigerer Temperatur leuchtend werden als solche von verhältnissmässig niedrigerem spec. Gew., und dass dieses Resultat grösstentheils, wenn nicht ganz unabhängig ist von der Natur der Gase oder Dämpfe. Er fand, dass Gase von geringem spec. Gew., welche bei einer gewissen Temperatur nicht leuchtend sind, wenn sie unter gewöhnlichem Drucke verbrennen, leuchtend werden, wenn sie zugleich stärker comprimirt sind, z. B. Wasserstoff und Kohlenoxyd, die mit Sauerstoff bei gewöhnlichem Luftdrucke eine sehr schwach leuchtende Flamme besitzen, verbrennen mit intensivem Leuchten, wenn man sie in geschlossenen Glasgefässen explodiren lässt, so dass sie sich im Augenblicke der Verbrennung nicht ausdehnen können.

In neuerer Zeit hat der Verf. diese Versuche noch in der Form wiederholt, dass er die Gase unter einem allmälig bis zu 20 Atmosphären steigenden Druck in Sauerstoff ausströmen und verbrennen liess. Eine Wasserstoffflamme von 1" Länge gab schon bei einem Drucke von 10 Atmosphären in dem Verbrennungsraume so viel Licht, dass man in einer Entfernung von 2' eine Zeitung zu lesen im Stande war, und zwar ohne dass sich eine reflectirende Fläche hinter der Flamme befand *Das Spectrum dieser Flamme erschien hell und vollkommen continuirlich von Roth bis Violet*. Eine Flamme von Kohlenoxyd in Sauerstoff, die an sich leuchtender ist als eine Wasserstoffflamme besitzt auch bei hohem Drucke eine noch stärkere Leuchtkraft als diese; brennt das Kohlenoxyd in Sauerstoff unter einem Drucke von 14 Atmosphären, so ist das Spectrum sehr glänzend und ebenfalls vollkommen continuirlich. Auch der elektrische Funke ist in dichteren Gasen leuchtender als in dünnen. Wenn man unter möglichst gleichen Umständen elektrische Funken durch Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor und Schwefelsäureanhydrid schlagen lässt, so wird im Wasserstoffe nur schwaches Licht, im Sauerstoffe schon beträchtlich stärkeres und im Chlor und Schwefelsäureanhydrid sehr helles Licht hervorgebracht. Wenn man Schwefelsäureanhydrid in eine mit Platindrähten versehene starke Glasröhre einschmilzt und die Temperatur so weit erhöht, dass der innere Druck 3—4 Atmosphären beträgt, so werden Inductionsfunken, die durch den Glasraum der Röhre schlagen, von stark glänzenden Lichtblitzen begleitet. Wenn man den Inductionsfunken durch einen Luftraum schlagen lässt, in welchem durch eine Compressionspumpe der Druck allmälig gesteigert werden kann, so beobachtet man mit Zunahme des Druckes auch eine sehr deutliche Zunahme des von den Funken ausgestrahlten Lichtes, und wiederum eine Abnahme, wenn man durch allmäliges Ausströmen den Druck vermindert. Der durch 50 Elemente hervorgebrachte Lichtbogen ist in Quecksilberdampf viel stärker leuchtend als in atmosphärischer Luft.

Diese Resultate stehen in sehr naher Beziehung zu der jetzt allgemeinen Ansicht bezüglich der Constitution der Sonne, Sterne und Nebelflecken; der Verf. will sich indess ein näheres Eingehen auf diesen Gegenstand bis zum ausführlichen Berichte über diese Versuche vorbehalten. *(Proc. Royal Soc. XVI. 419.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 14. **Chemisches Central-Blatt.** 6. April 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Bei der *chemischen Verbindung* zweier Stoffe tritt die anziehende Kraft der Massentheilchen (chemische Verwandtschaft) und die abstossende der den Körpern eigenthümlichen Wärme in Wirksamkeit; da nun nach dem Neumann'schen Gesetze in allen starren Verbindungen jedes Element mit der ihm auch vorher im freien Zustande eigenthümlichen Atomwärme vorhanden ist, so muss nach W. Müller die Raumverminderung bei der Vereinigung mit der Verwandtschaft zu- oder abnehmen. Bei Verbindungen, deren Moleküle eine gleiche Lagerung haben, müsste demnach die stärkste Contraction da stattfinden, wo die grösste Anziehung besteht, und dies ist in der That der Fall bei den starren Chloriden, Bromiden und Jodiden; die Condensation nimmt ab in der Reihenfolge K, Na, Ba, Sr, Ca, Pb, Ag, Hg, Fe, Cu, und ist stärker bei den Chloriden, als bei den Bromiden, bei den Bromiden wieder stärker, als bei den Jodiden. Im Allgemeinen findet sich dieselbe Regelmässigkeit auch bei den Sulphiden. Von zwei ähnlich constituirten starren Körpern hält also derjenige die Bestandtheile inniger gebunden, bei dessen Bildung die grössere Verdichtung stattfand. Legt man das für Chlor im starren Zustande angenommene Aequivalentvolumen zu Grunde und setzt die Anziehungskraft zwischen Chlor und Kalium = 100, so würde sich ergeben bei Na 98, Ba 87, Pb 77, Ag 74, Hg 71 (HgCl). Auch für flüssige Körper scheint das Gesetz Gültigkeit zu haben; wenigstens ergab sich für Butylbromür eine stärkere Zusammenziehung als für Butyljodür; auf die gasförmigen Verbindungen ist es jedoch nicht anwendbar, weil sich bei diesen die Atomwärme vielfach wesentlich und in ganz verschiedenem Grade ändert. *(Pogg Ann. CXXXIX. 287.)*

* Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. *(Pogg. Ann. CXXXIX. 193.)*

* Secchi, Ueber die Veränderungen, welche der Magnetismus auf das von verdünnten Gasen ausgehende Licht ausübt. *(C r. LXX. 431.)* — * Dubrunfaut, Die Spectralfarben verdünnter Gase. *(A. a. O. 511.)*

Becquerel, Die elektromotorischen Kräfte der reinen Kohle, des Goldes, des Platins etc. in Berührung mit Wasser und verschiedenen Flüssigkeiten. *(C. r. LXX. 450.)* — Gaugain, J M, Die elektromotorischen Kräfte, welche das Platin in Berührung mit verschiedenen Flüssigkeiten entwickelt. *(C. r. LXIX. 1300; LXX. 515.)*

Versuche von Loschmidt über die *Diffusion der Gase* ohne poröse Scheidewände haben (für Luft: Kohlensäure, Kohlensäure: Wasserstoff, Wasserstoff: Sauerstoff) ergeben, dass die Diffusionsconstante (die Geschwindigkeit, mit welcher sich zwei Gase mengen) dem Quadrate der absoluten Temperaturen (— 20° bis + 20°) proportional ist. *(Wiener Anz.,*

1870. 60.) — Lang, V. v., Neue Methode, die Diffusion der Gase durch poröse Scheidewände zu untersuchen. *(Wiener Anz., 1870. 57.)*

Wallach *(Bull. Soc. chim.* [2.] *XIII. 32)* und A. Rosenstiehl *(a. a. O. 122).* Ueber Bromtoluol und Pseudotoluidin, Prioritätsstreit.

E. Ludwig und C. Graebe berichten über einige sich den Chinonen anreihende *Naphtalinabkömmlinge.* Die von Martius und Griess dargestellten Verbindungen Diimidonaphtol, $C_{10}H_5(\Theta H)\left\{\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}\right.>$, Oximidonaphtol, $C_{10}H_5(\Theta H)\left\{\begin{matrix}HN\\\Theta\end{matrix}\right.>$, und Oxynaphtochinon, $C_{10}H_5(\Theta H)\left\{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right.>$, zeigen eine den Chinonen analoge Constitution (in den beiden ersten spielt die Imidogruppe die Rolle des Sauerstoffs in den Chinonen) und gehen durch nascirenden Wasserstoff in dem Hydrochinon entsprechende Verbindungen: Diamidonaphtol, Oxyamidonaphtol und Trioxinaphtalin über. *(Wiener Anz., 1870. 64.)*

Ausser Alizarin und Purpurin enthält der mit Mineralsäuren in der Wärme behandelte *Krapp* nach Fr. Rochleder noch einige andere gelbe krystallisirende Substanzen, aber nur äusserst wenig (Tausende von Pfunden nur einige Loth). Der in Baryt lösliche, in Essigsäure unlösliche Antheil wurde durch Krystallisiren aus verdünnter Essigsäure und aus Alkohol in vier nach Eigenschaften und Löslichkeit sehr ähnliche Theile geschieden: *Isalizarin,* $C_{14}H_8\Theta_4$ (in Kali- und Natronlauge blutroth, in Barytwasser roth löslich; seine Farbe liegt zwischen der des Purpurins und Alizarins; färbt mit Eisen oder Thonerde gebeizten Kattun nicht); ein dem Isalizarin zum Verwechseln ähnlicher Körper, $C_{15}H_{10}\Theta_4$; *Hydrisalizarin,* $C_{28}H_{18}\Theta_8$ (heller als Isalizarin, löst sich in siedender Eisenchloridlösung und fällt zum Theil beim Erkalten, zum Theil auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure unverändert in hellen gelben Flocken aus), und ein Homologes des Hydrisalizarins, $C_{29}H_{20}\Theta_8$, das bei 118—120° langsam noch $H_2\Theta$ verliert und dunkler wird. — Die *Ruberythrinsäure* besitzt genau die Formel $C_{20}H_{22}\Theta_{11}$ und zerfällt durch Säure in Alizarin, $C_{14}H_8\Theta_4$, und Zucker, $C_6H_{12}\Theta_6$. *(Wiener Sitzungsber. LXI. Febr. 1870.)*

* Das von Schroff aufgefundene und als englisches oder Morson'sches Aconitin bezeichnete Alkaloid (Napellin Wiggers, Nepalin Flückiger, Acraconitin Ludwig) wird von F. A. Flückiger jetzt *Pseudaconitin* genannt. Es erweicht nicht in kochendem Wasser, färbt sich bei 100° in conc. Phosphorsäure nicht, schmeckt brennend, nicht bitter, löst sich nicht in Wasser, wenig in Aether, Chloroform und Weingeist und krystallisirt leicht in grossen Prismen. Alles vom Verf. aus England bezogene Aconitin erwies sich als wahres A. Das *Napellin* ist ein vom Aconitin verschiedenes Alkaloid. Auch das Lycoctonin, das Verf. ausführlich beschreibt, ist ein selbständiges Alkaloid. *(Arch. Pharm., CXCI. 196.)*

* H. Höhn hat aus seinen Analysen für das *Hyoscyamin* die Formel $C_{36}H_{28}N_2O_6 + HO$, für das Goldsalz desselben die Formel $C_{18}H_{20}NO_6,HCl,AuCl_3$ berechnet, letztere aber, um sie mit der des Hyoscyamins in Uebereinstimmung zu bringen, in $C_{36}H_{28}N_2O_6,2(HClAuCl_3) + 6HO$ umgewandelt. Durch Kochen mit Kalilauge wurde das H in eine bei 98—100° schmelzende Säure, $C_{18}H_9O_4$ (Atropasäure $C_{18}H_8O_4$ schmilzt bei 106,5°), eine ölige und flüchtige Basis gespalten. In den Sem. Hyosc. nigri fand Verf. ferner noch einen krystallisirenden wachsartigen Körper: *Hyoscerin,* $C_{40}H_{42}O_8$ oder $C_{30}H_{32}O_6$, ein Glykosid *Hyoscypikrin,* $C_{64}H_{52}O_{28}$, das beim Kochen mit Salzsäure in gährungsfähigen Zucker und *Hyoscyretin,* $C_{28}H_{24}O_8$, zerfiel, *Ammoniakbasen* (Methylamin), ein *Harz,* $C_{112}H_{65}N_2O_{29}$, oder $C_{110}H_{70}N_2O_{32}$, das beim Schmelzen mit Kali u. A. Protokatechusäure gab und endlich *Buttersäure.* *(Arch. Ph., CXCI. 215.)*

* Rathke, B., Zur Kenntniss des Selens. *(J. pr. Ch. CVIII 321.)* — * Bettendorf und G. vom Rath, Ueber die Verbindungen des Selens mit dem Schwefel. *(Pogg. Ann. CXXXIX. 329.)* — Pape, C., Die Circularpolarisation bei einigen sechsgliedrigen unterschwefelsauren Salzen. *(Pogg. Ann. CXXXIX. 224.)*

Zur Darstellung von *salpetersaurem Silber* soll man nach Mierzinski sog. Fein*silber* in heisser Salpetersäure von 1,18—1,20 Dichte lösen, die Lösung sofort zur Trockne verdampfen, den Rückstand schmelzen, bis er grünlich wird (nicht bis zur Reduction des Kupfersalzes, in heissem Wasser lösen), die Lösung durch Asbest (nicht Papier) filtriren und nach Zusatz von etwas Salpetertäure bis zur beginnenden Krystallisation eindampfen. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen, die letzte Mutterlauge mit Salzsäure gefällt. Nur aus salpetersäurehaltiger Flüssigkeit scheiden sich schöne Krystalle aus. *(Arch. Pharm., CXCI. 193.)*

Zur Bestimmung der Dichtigkeit des Ozons bediente sich Soret des Zimmt- und Terpentinöls unter der Voraussetzung, dass diese das Ozon als solches, und aus einem Gemenge mit Sauerstoff nur das Ozon absorbiren. O. Wolffenstein zeigt nun, dass das Terpentinöl, wenn es längere Zeit mit Luft in Berührung gewesen ist, oxydirend wirkt, und zwar scheint der in ihm enthaltene Sauerstoff kein Ozon zu sein; das Terpentinöl vermag ferner auch gewöhnlichen Sauerstoff zu absorbiren. *(Pogg. Ann., CXXXIX. 320.)* — Aug. Houzeau hat weder nach eigener Methode, noch nach der von Struve *(C.-Bl. 1870. 148)* im *Schneewasser Wasserstoffsuperoxyd* nachweisen können. *(C. r. LXX. 519.)*

Terreil, A., Veränderung der Mineralien unter dem Einflusse von Salzlösungen. *(Bull. Soc. chim.* [2.] *XIII. 113; C.-Bl. 1870. 67.)*

Wie V. v. Lang berichtet, hat N. S Maskelyne gefunden, dass das grüne Mineral aus dem Meteoreisen von Breitenbach die Dichte (3,198), die Härte (6) und genau die Zusammensetzung des *Enstatits*, ($^4/_5$Mg $^1/_5$Fe)O,SiO_2, besitzt; neben diesem fand sich noch nahezu reine Kieselsäure in geringer Menge, wahrscheinlich in der Form von *Tridymit.* v. Lang hat nun auch die Krystallform dieses Enstatits mit der des irdischen identisch, sowie an Spaltungsstücken dieselben optischen Axen gefunden. *(Wiener Sitzungsber. LIX.; Pogg. Ann. CXXXIX. 315.)* — Der von vom Rath als neue Mineralspecies beschriebene *Amblystegit (C.-Bl, 1870. 68)* erwies sich v. Lang als *Hypersthen;* er besitzt nicht blos die chemische Zusammensetzung des Hypersthens, sondern auch die Krystallform des Enstatits, der in eine Gruppe mit dem Hypersthen gehört und mit demselben offenbar isomorph ist. *(Pogg. Ann. CXXXIX. 319.)*

Müller, N. J. C., Die Diffusion der Gase im Pflanzenblatte und die Bedeutung der Spaltöffnungen. *(Heidelb. Verh., V. 48)* — Prillieux, Ed., Einfluss des blauen Lichts auf die Bildung von Stärkmehl im Chlorophyll. *(C. r. LXX. 521.)*

In den Niederschlägen, welche Metawolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Jodquecksilberkalium in den *Verdauungsproducten* der Eiweisskörper hervorbringen, hat Brücke zwei Körper gefunden, die eine Reihe von Reactionen mit einander gemein haben, von denen aber der eine in Alkohol löslich, der andere unlöslich ist. *(Wiener Anz. 1870. 60.)* — Nach Thudichum lässt sich aus dem *Harne* (dem Abdampfungsrückstande sowohl, als dem frischen Harne) eine amorphe gummiartige Säure, *Kryptophansäure*, darstellen; sie löst sich in Wasser, weniger in Alkohol, noch weniger in Aether, giebt mit einer grossen Anzahl Salzen Niederschläge und bildet Salze. *(C. r. LXX. 539.)*

J. Parrot und L. Dusart betrachten die bei acuter *Phosphorvergiftung* beobachtete Aufhäufung von Fett in den Organen (Leber, Nieren, Herz) als Folge von Fettinfiltration, nicht von Fettentartung; sie komme blos bei fetten Thieren zu Stande; das Fett verschwindet wieder, wenn die Thiere die Vergiftung überstehen. *(C. r. LXX. 529.)*

Nach Bonjean werden die *Blausäure* oder das Cyankalium durch *die Fäulniss zerstört;* in Thieren, welche mit übergrossen Mengen dieser Gifte getödtet worden waren, konnte, nachdem sie einen Monat unter der Erde gelegen hatten, Blausäure nicht mehr nachgewiesen werden. *(C. r. LXX. 533.)*

J. Walker u. Cp. (Mansellstreet, Aldgate, London) haben in einem von der Westküste Afrikas und aus Westindien stammenden Holze einen Farbstoff entdeckt, welcher sich in mannigfache Farben von grosser Schönheit überführen lässt. *(Mech. Mag., 1870. 73; Pol. J., CXCV. 479.)*

Nach Jouglet *explodirt* Nitroglycerin in einem *Ozon* enthaltenden Gefässe, ebenso Dynamit, Jodstickstoff, Chlorstickstoff und einige ähnliche Verbindungen; das Kalipikratpulver zersetzt sich in Berührung mit Ozon langsam, und das gewöhnliche Schiesspulver erleidet binnen sechs Wochen erhebliche Veränderungen. *(C. r. LXX. 539.)*

Calvert, Crace, Prüfung von Petroleum, durch Bestimmung der Entzündungstemperatur. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 106.)* — Fleck, H., Untersuchung oberschlesischer Steinkohlen. *(Polyt. J. CXCV. 430.)* — * Richters, E., die Veränderungen, welche die Steinkohlen beim Lagern an der Luft erleiden. *(Polyt J., CXCV. 449.)* — Benson, G. H. und W. G. Valentin, Apparat zur Erzeugung brennbarer Gase. *(Mech. Mag., 1869. 172; Pol. J., CXCV. 425.)* — Ellershausen's Verfahren zur Stabeisenfabrication. *(Engin., Jan. 1870; Pol. J., CXCV. 458.)* — Budd, Palmer J., Verfahren zum Reinigen des Roheisens vom Silicium. *(Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw., XVIII. 70.)* — Die Erfolge des Stetefeldt'schen Röstofens zu Reno. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 101.)* — Dulk, G., Prüfung von Portlandcäment. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 104.)*

Ueber Benzoësäure und Benzoëharz,

von

Julius Löwe.

Die Annahme ist allgemein, dass die Benzoësäure in dem Benzoëharze fertig gebildet und frei enthalten sei und dass die Sublimation nur eine Trennung derselben als Educt von den dieselbe begleitenden nicht flüchtigen harzigen Stoffen bezwecke; allein diese Ansicht in ihrem ganzen Umfange ist irrig, denn ein grosser Theil der aus Benzoëharz durch Sublimation zu gewinnenden Benzoësäure ist nicht als solche

in dem Harze enthalten, sondern ist ein Product der Schmelzhitze unter gleichzeitiger Bildung von Wasser. Ueber das Vorkommen der Benzoësäure in dem Benzoëharze dürften vier Fragen zur Beantwortung kommen und zwar: 1. Kommt die Benzoësäure in dem Benzoëharze fertig gebildet und frei vor? 2. Kommt die Benzoësäure in dem Harze an einen basischen Korper gebunden vor? 3. Ist die Benzoësäure ein Oxydationsproduct eines Theils des Benzoëharzes, entstanden durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft während des Schmelzens? 4. Ist die Benzoësäure ein Product eines Theils des Benzoëharzes nur in Folge der Schmelztemperatur?

Verf. wendet sich zuerst zur Beantwortung der Frage 3, da 1, 2 und 4 sich zusammen erledigen lassen; nur ist noch vorauszuschicken, dass für nachstehende Versuche eine grössere Menge Benzoëharz *(Benz. comm.)* fein gerieben und von diesem die Proben entnommen wurden, um so weit als thunlich, Mittelwerthe zu erzielen. Mit 15 Grm. Harz wurde zuerst durch Sublimation die Quantität Benzoësäure zu ermitteln gesucht, welche sich im günstigen Falle auf diese Art aus der vorliegenden grossen Probe überhaupt gewinnen lasse. Ein kleiner Sublimations-Apparat, bestehend aus einer dünnen flachen Glasschaale und geschlossen mittels eines Ringes durch ein mit feinen Oeffnungen versehenes Blatt Filtrirpapier, über welches dicht ein Hut von zusammengerolltem Filtrirpapiere gebunden war, diente vollständig zu diesem Zwecke. Es ergab sich im Mittel aus 3 Versuchen, dass 2,2 Grm. Benzoësäure oder zwischen 14—15 p. c. die durchschnittliche Ausbeute war.

Ist nun die Benzoësäure nach 3 ein Oxydationsproduct, entstanden durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft während des Schmelzens, so war anzunehmen, dass sich keine Benzoësäure bilden oder kein Sublimat entstehen konnte, sobald man die Sublimation in einer sauerstofffreien Atmosphäre ausführt; nur für den Fall, dass in dem Harze freie Säure enthalten ist, konnte jedenfalls diese zur Sublimation kommen, allein die Ausbeute musste dann unter derjenigen stehen, welche bei freiem Luftzutritte zu erzielen war. Zu dieser Probe wurde ein kleiner Kolben mit 15 Grm. Harz beschickt und mittels eines Kautschukstopfens mit dreifacher Durchbohrung verpfropft; die eine Oeffnung desselben war geschlossen mit einem Thermometer, die zweite mit einer einfach gebogenen Glasröhre, welche mit einem Wasserstoffapparate in Verbindung stand, die dritte hingegen mit einer doppelt gebogenen Glasröhre, welche unter Wasser stand. Zuerst wurde die Luft aus dem ganzen Apparate durch einstündiges Einleiten von reinem trockenen Wasserstoffgase verdrängt und darauf erst das Harz unter mässigem Erhitzen zum Schmelzen gebracht. Nach ungefähr einer Stunde befand sich ein reiches Sublimat im Halse des Kolbens. Um das stete Anschmelzen der Krystalle zu verhindern, liess man den Kolben unter Wasserstoffgas *völlig* erkalten, die Krystalle wurden mit Hülfe eines heissen Platindrathes und einer Federfahne entfernt, die Luft darauf wieder durch Einleiten von Wasserstoffgas verdrängt, wieder eine Stunde erhitzt, kurz diese Operation so oft wiederholt, als überhaupt ein Sublimat noch zu bemerken war. Aus 2 Versuchen wurden im Mittel 2,5 Grm. Benzoësäure gewonnen. Diese beiden Versuche stellen fest, dass die Gegenwart von Luft resp. Sauerstoff zur Gewinnung der Benzoësäure mittels Sublimation nicht erforderlich ist. Ein gleiches Resultat bekam Verf. mit einer neuen Probe bei Anwendung eines Stroms trockener Kohlensäure, und als er den Versuch in demselben Kolben mit einer frischen Menge Harz und einem sich immer erneuernden Strome atmosphärischer Luft wiederholte, betrug die Ausbeute an Benzoësäure 2,3 Grm.

Was nun die Fragen 1, 2 und 4 anbelangt, so wurden nachstehende Versuche zu deren Lösung ausgeführt. 30 Grm. Benzoëharz verflüssigte man in einem Kolben in Weingeist von 95 p. c. und filtrirte die Auflösung. Zu dieser kam eine weingeistige Natronlösung in schwachem Ueberschusse und diese Mischung blieb verschlossen 48 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich ein amorpher rothbrauner Absatz gebildet. Die über diesem stehende rothbraune weingeistige Lösung ward abfiltrirt und der Rückstand mit Weingeist von gleicher Stärke öfters abgewaschen. Darauf konnte er in Wasser leicht gelöst, diese braune Lösung zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure schwach übersättigt werden. Der durch die Salzsäure entstehende Niederschlag wurde von der kochend heissen sauren Lösung mittels Filtration getrennt, letztere zur Krystallisation gestellt, wobei sich jedoch selbst im concentrirten Zustande keine Benzoësäure ausschied, während die harzige Fällung noch öfters mit Wasser ausgekocht wurde. Nach dem Trocknen im Wasserbade stellte dieser Rückstand ein gelblich weisses Pulver dar, welches in der Hitze schmolz und ein Sublimat von Benzoësäure lieferte. Wäre freie Benzoësäure nur in erheblicher Menge hier gegenwärtig gewesen, so hätte sich dieselbe in dem Natronniederschlage wegen der Schwerlöslichkeit des Natronsalzes der Benzoësäure in Weingeist befinden und aus dem salzsauren Filtrate unfehlbar krystallisiren müssen, selbst bei der Annahme, dass die Löslichkeit des Natronsalzes in Weingeist durch freies Natron, wie in vorliegendem Falle, eine Abänderung erleidet; allein der

Umstand, dass die Benzoësäure sich in dem in Salzsäure und viel kochendem Wasser unlöslichen Niederschlage beim Schmelzen desselben zu erkennen gab, möchte als Beweis dienen, dass genannte Säure nicht als solche hier anwesend sein konnte. Von dem eben angegebenen weingeistigen alkalischen Filtrate wurde der Weingeist im Destillirapparate abgezogen, der gebliebene amorphe Rückstand mit Wasser aufgenommen, diese Auflösung zum Kochen erhitzt und mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich beim Zusatze der Säure eine halbflüssige rothgelbe harzige Masse ab, welche durch Filtration von der heissen salzsauren Lösung getrennt und wiederholt mit heissem Wasserabgewaschen wurde. Die concentrirten sauren Filtrate setzten beim Erkalten Benzoësäure ab, deren ganze Menge hier nach mehreren Versuchen 0,7—1,0 Grm. betrug. Das durch Salzsäure ausgefällte Harz gab nach dem Trocknen bei 110° C. in der Schmelzhitze reiche Mengen von Benzoësäure. Diese Versuch beweisen, dass Benzoësäure allerdings fertig gebildet im Benzoëharze vorkommt. Dieselben deuten jedoch ferner an, dass diese Säure auch in einer anderen Form noch im Harze enthalten sein muss, weil deren Anwesenheit erst beim Schmelzen des gefällten Harzes sich zu erkennen giebt. Die nachfolgenden Versuche dürften dieser Vermuthung vielleicht noch mehr Boden geben. Es wurden 60 Grm. Benzoëharz in einem Kolben wieder in Weingeist von 90 p. c. gelöst und diese Auflösung von dem hierbei stets bleibenden Rückstande, bestehend aus Holzstückchen etc., durch Filtration getrennt. Dieses Filtrat ward bis zum Sieden des Weingeistes im Wasserbade erhitzt und mit dem doppelten Volumen kochenden Wassers vermischt, der Alkohol darauf abdestillirt und die wässrige Lösung heiss von dem entstandenen hellgelben Harzniederschlage abfiltrirt, letzterer öfters mit kochendem Wasser abgespült, darauf wieder in kochendem Weingeiste gelöst, wieder mit kochendem Wasser gefällt und diese Operation viermal wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass bei der letzten vierten Fällung der Weingeist statt über dem Harze abdestillirt zu werden, nur mit dem zugemischten Wasser abgegossen wurde, um durch seine Anwesenheit die Löslichkeit der kleinsten Mengen von Benzoësäure zu erhöhen. Das auf vorstehende Art gereinigte Harz war bei der Wärme des kochenden Wassers halbflüssig, beim Erkalten hingegen spröde und brüchig, glich gebleichtem Schellack, besass in weingeistiger Lösung deutlich saure Reaction und gab bei längerem Erhitzen bis zum Schmelzen eine reiche Menge von Benzoësäure. Die gewonnenen wässrigen Filtrate waren hell und farblos und enthielten Benzoësäure, schieden dieselbe, selbst im concentrirten Zustande, beim Erkalten nicht aus, wegen gleichzeitiger Anwesenheit eines harzartigen Körpers, welcher beim Abdampfen sich an der Luft bräunt und seine Löslichkeit in Wasser verliert. Weiter wurde ein Theil des, wie erwähnt, viermal gefällten Harzes abermals in Weingeist gelöst und diese weingeistige Lösung mit einer weingeistigen Natronlösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, der Kolben mit der weingeistigen Flüssigkeit mit dem Destillirapparate verbunden und der Inhalt im Wasserbade bis nahe zum Sieden 4 Stunden lang erhitzt, darauf das doppelte Volumen heissen Wassers zugemischt und der Weingeist abgezogen. Es schied sich nach der Entfernung des Weingeists wieder ein halbflüssiges gelbliches Harz ab, welches durch Abgiessen der wässrigen Lösung von dieser getrennt, erst mit kochendem Wasser abgewaschen und bei 110° C. getrocknet wurde. Dasselbe lieferte beim Schmelzen wieder reiche Mengen von sublimirender Benzoësäure. Die von dem Harze getrennte bräunlich gefärbte alkalische Auflösung wurde im Wasserbade concentrirt, heiss mit Salzsäure schwach angesäuert und darauf heiss filtrirt, es schied sich jedoch beim Erkalten und längeren Stehen keine Benzoësäure aus; ebenso gab ein Tropfen dieses salzsauren Filtrats, auf dem Deckblättchen freiwillig verdunstet, unter dem Mikroskope neben Chlornatrium keine Krystalle von Benzoësäure zu erkennen. Eine nicht unerhebliche Menge von Harz hatte sich hier bei Zusatz von Salzsäure ausgeschieden und lieferte nach sorgfältigem Abwaschen mit heissem Wasser ebenfalls beim Erhitzen bis zum Schmelzen eine reiche Menge völlig farbloser Benzoësänre. In Aether löste sich ein Theil dieser letzten Präcipitation fast vollständig mit hellgelber Farbe auf und blieb nach dem Abdestilliren das Lösungsmittel als hellgelber klarer Firniss zurück, der sich in Weingeist leicht löste. In der Wärme wieder mit kochendem Wasser gefällt, abgewaschen und getrocknet konnte beim Schmelzen der gelblich weissen Masse abermals völlig farblose Benzoësäure in langen Spiessen erhalten werden. Kurz nach der begonnenen Schmelzung bedeckt sich die ganze Harzmasse mit einem weissen Filze von Krystallen und nach fortgesetztem Erhitzen bleibt zuletzt eine dunkelbraune glänzende Harzmasse, die beim Erkalten leicht abspringt. Der Moment, wo diese feinen Krystallisationen sichtbar werden, liegt bei einer Temperatur, die höher ist, als der Schmelzpunkt der Bensoësäure; Verf. glaubt die Temperatur von 165° C. beobachtet zu haben. Die Anwesenheit der freien Benzoësäure in dem Benzoëharze wäre durch diese Versuche allerdings constatirt, allein ihre Menge ist wie Verf. glaubt, in Minderheit gegen diejenige, welche erst bei der Sublimation sich bildet.

Was nun die bis jetzt übliche Gewinnung der Benzoësäure aus dem Benzoëharze durch Sublimation anbetrifft, so hat sich Verf. überzeugt, dass der seiner Zeit von Mohr zu diesem Zwecke angegebene einfache Apparat immerhin der praktischste ist, wenigstens sind Bedeckungen von Pappe oder gar Holzkasten zum Auffangen des

Sublimats von Benzoësäure als nicht geeignet in diesem Falle zu bezeichnen, denn da bei diesem Schmelzprocesse des Benzoëharzes eine andauernde Wasserbildung beobachtet werden kann, so haben alle festeren Bedeckungen zum Auffangen der sublimirenden Säure den Nachtheil, dass sie dieses auftretende Wasser aufsaugen, in welchem dann die ansetzende Säure sich verflüssigt und zuletzt bei dessen Verdunstung in Krusten statt in feinen Nadeln zurückbleibt. Verf. bediente sich zum Sammeln der Säure nur eines Hutes von zusammengerolltem Filtrirpapiere, welchen man an seiner offenen Seitenfläche mit Gummilösung oder selbst nur mit einigen Tropfen Siegellack verschliessen kann. Den heissen Wasserdämpfen ist so leicht der Durchgang gestattet, während die Benzoësäure, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, nicht die Papierwände durchdringt und leichter durch die äussere Luft abgekühlt wird. Die auftretenden Wasserdämpfe erleichtern sogar die Sublimation, da die sonst schwer flüchtige Säure leichter in ihnen abdunstet und die Sublimation so selbst bei niederen Temperaturen von Statten geht. Wünschenswerth ist es hier, wie in ähnlichen Fällen immer, bestimmte Temperaturen einhalten zu können, welches bei den einfachen Apparaten minder leicht geschehen kann; durch eine kleine Abänderung konnte man auch dieses erreichen. Ein flaches cylinderisches oben offenes Gefäss von Eisen oder Kupferblech hat an der Seite eine Düse, welche ein Stück einer weiten Glasröhre in schiefer Stellung festhält und zur Aufnahme des mittels eines Stückchen Korks zu befestigenden Thermometers dient, welch letzterer fast bis über die Mitte dieser Schale reicht. Es soll dieses Gefäss als Luftbad dienen und schliesst sich mittels Bajonettverschluss an das zweite Gefäss an, welches zur Aufnahme des zu sublimirenden Körpers bestimmt ist. Die weitere Einrichtung bleibt dann die übliche.

Das durch Auflösen in Weingeist, Filtriren und Fällen mit Wasser gereinigte Harz liefert im Allgemeinen eine reinere, ungefärbtere Benzoësäure als das rohe Harz, selbst bei höheren Temperaturen als der Schmelzpunkt der Benzoësäure ist. Der Grund hiervon liegt in der Entfernung der Rindestückchen etc., welche das rohe Harz stets bis zu mehreren Procenten begleiten und welche in höherer Temperatur unter Bildung von Brenzproducten sich zersetzen und der sublimirten Benzoësäure eine gelbliche Farbe ertheilen. Die reinste und schönste Benzoësäure erhält man bei nur einmaliger Sublimation unter Anwendung von concentrirter Schwefelsäure. Zu diesem Verfahren löst man bei gewöhnlicher Temperatur 1 Th. rohes Benzoëharz in einer flachen Bleischale in 1 Th. concentrirter (englischer) Schwefelsäure (frei von Salpetersäure), stellt dann dieses Bleigefäss mit Mischung in das kupferne oder eiserne Sublimationsgefäss, versieht den Apparat mit der üblichen Bedeckung und erhitzt Anfangs ganz gelinde, damit die Masse austrocknet, dann erst steigert man die Temperatur. Diese Vorsicht ist nothwendig, da die Mischung Anfangs aufgeht und bei zu schnellem Erhitzen leicht übersteigt Man erhält auf diese Art, selbst bei der Temperatur von 170° C., unter Entwickelung von schwefliger Säure, völlig weisse silberglänzende lange Nadeln der Säure, welcher ein schwacher aromatischer Geruch anhaftet Die Ausbeute betrug zwischen 2,2—2,5 Grm. bei Anwendung von 15 Grm. rohem Harze.

Was nun die Ausbeute an Benzoësäure aus den verschiedenen Sorten Harz des Handels betrifft, so ist dieselbe nur relativ zu nehmen und wechselt schon bei ein und derselben Sorte je nach der Bezugsquelle; aber unter sich stehen, wie man bereits gefunden, dieselben auf ihren Gehalt an Benzoësäure in einer gewissen Beziehung. Die reichste Ausbeute lieferte stets das gewöhnliche Benzoëharz (*Benz. comm.*), auf diese folgt die Mandelbenzoë (*Benz. amygd.*), welche etwa $^1/_3$ der Ausbeute gab, als die erstere und nur wenige Krystalle sublimirten selbst nach mehreren Stunden aus der feinen Benzoë (*Benz. in granis*). (*Journ. f. pr. Chem. CVIII. 257.*)

Ueber die Vertheilung von Kali und Natron in den Pflanzen.

von

E. Peligot.

Wenn verschiedene Analytiker in den Aschen mancher Pflanzen, namentlich der Strandgewächse, die Gegenwart von Natronsalzen nachgewiesen haben, so scheint diese Thatsache nach dem Verf. noch nicht nothwendig darauf hinzuweisen, dass die Aufnahme des Natrons eine Wirkung der Lebensthätigkeit dieser Gewächse sei; es

könne vielmehr, wie er durch Versuche nachgewiesen hat, das Natron recht wohl oder wenigstens zum grösseren Theile von aussen her, durch salzhaltige Seewinde, den Pflanzen zugeführt und von den Gewebsoberflächen aufgenommen worden sein. Schon früher hat er durch zahlreiche Versuche dargethan, dass in der Asche vieler Culturgewächse kein Natron enthalten sei, obgleich man dasselbe an anderen auf gleichem Terrain gewachsenen Pflanzen aufgefunden hat. Die Ursachen solcher abweichenden Resultate erblickt der Verf. z. Th. darin, dass man in vielen Fällen das Natron durch Differenz bestimmt hat, ohne vorher die Gegenwart dieses Alkalis direct nachzuweisen. (Er selbst hat zu diesem Zwecke ein Verfahren angegeben, nach welchem man das Natron durch Efflorescenz seines Sulphates nachweisen kann); zum Theil mögen die abweichenden Angaben wohl auch darin begründet sein, dass man unterlassen hat, die zu analysirenden Pflanzentheile vor dem Einäschern abzuwaschen. Paul de Gasparin hat Aschenanalysen von Weizen veröffentlicht, welcher in der Umgegend von Saint-Giles bei den salzigen Sümpfen der Camargue (Departement du Gard am Ausfluss der Rhone) geerntet war. Dieser Boden ist sehr reich an Kochsalz; er enthält 1,640 p. c. Natron gegen nur 0,205 p. c. Kali. In 1,525 Gr. Asche der Samen fand Gasparin 0,379 Kali und 0,071 Natron. „Hierdurch ist nach Gasparin die Vorliebe des Weizens für Kali constatirt und es darf die scheinbare Abwesenheit von Natron in der Asche dieses Gewächses, wie solche von Peligot dargethan ist, nicht überraschen, wenn derselbe auf einem Boden gewachsen, der nur Spuren von Natron enthält." Peligot wurde hierdurch veranlasst, sich eine Probe desselben Weizens von Gasparin schicken zu lassen. Vor dem Einäschern wurde derselbe durch Abwaschen mit kaltem destillirten Wasser von dem anhängenden Staube befreit. Das Waschwasser besass einen Salzgeschmack und gab mit Silber einen reichlichen Niederschlag. Es konnten auf diese Weise durch rasches Abwaschen von 300 Gr. Körnern 0,212 Gr. Kochsalz erhalten werden. Ein anderer Versuch mit 100 Körnern ergab ein ähnliches Resultat. Auf Asche berechnet, entspricht dies 4,3 und 4,6 Chlornatrium. Gasparin hatte 8,7 p. c. in der Asche gefunden. Diese Abweichung erklärt sich theils durch die Verschiedenheit des Untersuchungsmaterials theils dadurch, dass es nicht möglich ist, durch blosses Waschen eine lösliche Substanz von einem Pflanzentheile völlig zu entfernen, der mit Wasser aufquillt und Salz diffundiren lässt. Uebrigens erwähnt der Verf. noch, dass er, nachdem er die abgewaschenen Samen in destillirtem Wasser hatte keimen lassen, durch Verdampfung dieses Wassers einen festen Rückstand (= 1 p. c. der Körner) erhalten, dessen Asche einen Gehalt von 24,6 p. c. Chlornatrium enthielt. Ein ähnliches Resultat erhielt er mit Körnern, welche vorher mit Kochsalzlösung imprägnirt waren und es scheint daher, dass während der Keimung das Chlornatrium in viel höherem Maasse von der Pflanze ausgeschieden wird, als die übrigen Mineralsubstanzen, welche dem Wachsthume günstig sind.

Hiernach halten die Pflanzen, welche in der Gegend des Meeres wachsen, an ihrer Oberfläche eine gewisse Menge von Chlornatrium mechanisch zurück, das ihnen der Wind zugeführt und dessen Ursprung nicht mit dem der übrigen Mineralbestandtheile verwechselt werden darf, welche aus dem Boden herrühren. Die Uebertragung von Salztheilchen auf alle Körper im Verhältnisse zur Oberfläche und zur Gestaltung derselben ist so einleuchtend, dass darüber kaum ein Zweifel herrschen kann. Ein Jeder, der nur einige Stunden am Meeresstrande weilte, überzeugt sich davon. In manchen Fällen sind diese Wirkungen derart, dass die Pflanzen sich mit einer förmlichen Krystallkruste überziehen, die nach Moll mitunter so dick ist, dass die Steuerbeamten einschreiten, um zu verhindern, dass dieses Salz, für welches keine Steuer erhoben ist, zum Gebrauche verwendet werde.

Um über die Sache noch weiter ins Klare zu kommen, hat der Verf. aus einer anderen Gegend Frankreichs Proben verschiedener Culturgewächse sich verschafft und dieselben in ähnlicher Weise untersucht, wobei er zu ganz gleichen Resultaten gekommen ist. In der Nähe der Insel Noirmontier am Meerbusen von Bourgneuf befindet sich eine weite Fläche Landes, welche seit dem Jahre 1855 eingedämmt und cultivirt worden ist. 700 Hectaren dieser Niederungen durch 5 Meter hohe und 18 Kilometer lange Dämme gegen das Meer geschützt, stehen gegenwärtig in voller Cultur und haben im letzten Jahre reichliche Ernten gegeben. Aus dieser Gegend liess sich der Verf. durch Le Clar Proben von Weizen, Gerste, Bohnen, Luzerne, Lein, Roggen, Kartoffeln einsenden In der Asche aller dieser Gewächse fand sich Kochsalz in reichlichen Mengen. Durch Abwaschen mit Wasser konnte man einen mehr oder weniger grossen Theil von diesen Salzen beseitigen. Jedoch war es nicht möglich, den vollen Salzgehalt in dieser Weise zu gewinnen. Die analytischen Resultate schwankten zwischen 50 und 85 p. c Kochsalz von den in der Asche der ungewaschenen Pflanzentheile aufgefundenen Mengen. Unter Anderem fand sich in dem Waschwasser von Kartoffelkraut 55 p. c.; dagegen, was der Verf. als besonders wichtig hervorhebt, die Asche der ungewaschenen Kartoffelknollen vollkommen frei von Natron war, ganz so wie bei fern vom Meere aufgewachsenen Pflanzen dieser Art. Hierbei gedenkt der Verf. eines von Dehérain mitgetheilten Versuches, der ganz neuerlich in der Agriculturschule

von GRIGNON ausgeführt ist: auf freiem Felde wachsende Kartoffeln waren mit Lösungen von schwefelsaurem, salpetersaurem und phosphorsaurem Natron, sowie von Kochsalz begossen worden; die Aschen der Knollen erwiesen sich als völlig frei von Natron.

Aus diesen und anderen Resultaten schliesst der Verf., dass man bei Untersuchungen dieser Art die geographische Lage der Ländereien, von denen die Pflanzen stammen, ebenso zu berücksichtigen hat, wie die chemische Natur der letzteren. Wahrscheinlich erklären sich aus der Vernachlässigung dieser Umstände mancherlei Differenzen zwischen früheren Analysen des Verf.'s und denen anderer Analytiker in den Aschenanalysen vieler Gewächse. Der Transport des Kochsalzes durch den Wind auf weite Entfernungen kann nicht in Zweifel gezogen werden. Neuerlich hat GILLIBERT D'HERCOURT interessante Beobachtungen über die Gegenwart von Salz in der Meeresatmosphäre mitgetheilt und EUG. MARCHAND von FÉCAMP meldet, dass durch einen vom Meere kommenden Nordwest, welcher die Pflanzen mit Seewasser bedeckte, die Blätter derselben vollkommen zerstört worden sind. Schliesslich fasst der Verf. seine Ansichten über die Aufnahme des Natrons durch die Pflanzen in folgende Sätze zusammen: 1. Einige Pflanzen nehmen es aus dem Boden durch ihre Wurzeln auf; es dringt in die Gewebe ein und wird zu einem Aschenbestandtheile. Viele andere Pflanzen sind völlig frei davon. 2. In einer gewissen Zahl von Meergewächsen existirt das Natron in der Gestalt von Salzwasser in den Säften der bei solchen Pflanzen meist sehr voluminösen Gewebe. 3. Endlich, bei allen Pflanzen, die in einer salzhaltigen Atmosphäre wachsen, ist es an der Oberfläche angehäuft; sein Vorhandensein in den Aschen kann durchaus nicht beweisen, dass es für das Wachsthum solcher Pflanzen eine Bedeutung habe. (*C. r. LXIX. 1269.*)

ELIE DE BEAUMONT giebt in Bezug hierauf folgende Mittheilung: Im Herbst des Jahres 1869 sei er im Département Calvados zu Canon bei Mezidon, 23 Kilometer südlich von den Küsten des Canals La Manche, Zeuge eines Sturmes von seltener Heftigkeit gewesen, der aus Westen oder Südwesten wehte. Nach mehreren Windstössen hat er bemerkt, dass das dem Winde am meisten ausgesetzte Laub welk wurde und sich runzelte, wie unter der Einwirkung einer allzustarken Hitze. An den folgenden Tagen wurde es gelb und fiel ab. Anfänglich habe er dies nur als eine mechanische Wirkung des Windes aufgefasst, aber er halte es für angemessener, die Erscheinung aus der Einwirkung des durch den Wind mitgeführten Seewassers zu erklären. Da indess der Wind nicht vom Canale her wehte, so konnte das Wasser nur aus dem Meerbusen von Cancale oder Gard aus dem Ocean herrühren und musste in letzterem Falle über die ganze Bretagne geführt worden sein. (*C. r. LXIX. 1277.*)

Hierzu macht PAYEN, der schon früher (*C. r. LXVIII. 502 u. 571*; *LXIX. 502 u. 584*) auf den vorliegenden Gegenstand Bezügliches mitgetheilt, einige kritische Bemerkungen, auf welche wir verweisen. (*C. r. LXIX. 1278.*)

Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Kohlenwasserstoffe,

von

BERTHELOT.

Bei Gelegenheit gewisser Versuche, deren besondere Erwähnung unnütz ist, gewann der Verf. zu seiner Ueberraschung die Ansicht, dass das Chlorkohlenoxyd keineswegs die chemische Activität besitzt, welche ihm in letzter Zeit zugeschrieben worden ist. Er sah sich deshalb veranlasst, die Versuche von HARNITZ-HARNITZKY über die Synthese organischer Säuren aus *Kohlenwasserstoffen* und *Chlorkohlenoxyd* (*C.-Bl. 1864. 589*) zu wiederholen, allein der Erfolg war unter allen Umständen ein negativer.

Chlorkohlenoxyd wurde dargestellt, indem man ein Gemenge von trockenem Chlor und trockenem Kohlenoxyd in langsamem Strome durch eine Reihe von der Sonne ausgesetzten Gefässen und dann in einen trockenen Ballon leitete, dessen Luft vorher durch dieselben Gase verdrängt worden war. Das so erhaltene Kohlenoxyd ist niemals rein;* es enthält noch freies Chlor und Kohlenoxyd, sowie eine geringe Menge Luft. Vom Chlor lässt es sich durch Schütteln mit Quecksilber befreien, dagegen auf keine Weise von dem Kohlenoxyd und der Luft. Das zu den Versuchen verwandte Product enthielt zwischen 80 und 90 p. c. reines Chlorkohlenoxyd und war frei von Chlor.

1. *Einwirkung auf Sumpfgas.* Reines Chlorkohlenoxyd und Sumpfgas wirken unter keinerlei Umständen auf einander ein. Ein Gemenge von Sumpfgas und Chlorkohlenoxyd wurde in einer Glasröhre in der Kälte mehrere Tage lang dem zerstreuten Tageslichte ein gleiches Gemenge mehrere Stunden lang dem Sonnenlichte ausgesetzt. Weder in dem einen noch in dem anderen Falle erfolgte eine Reaction und das Volumen des Gases blieb unverändert. Darauf wurde der Versuch mit demselben Gemenge in zugeschmolzenen Röhren bei einer Temperatur von 100° und 200° zwanzig Stunden lang fortgesetzt. Auch in diesem Falle war das Resultat ein durchaus negatives. Endlich wurde das Gemenge einige Minuten lang der dunklen Rothgluth ausgesetzt, ohne dass irgend eine Wirkung eintrat.

2. *Aethylen.* Auch dieses Gas giebt mit reinem Chlorkohlenoxyd keine Reaction Verf. setzte das Gemenge beider Körper in der Kälte dem zerstreuten Tageslichte und dem directen Sonnenlichte, sowie mehrere Stunden lang einer Temperatur von 100°, 200° und endlich mehrere Minuten lang der dunkelen Rothglühhitze aus, ohne eine Wirkung zu erzielen. Auch Platinmohr veranlasste weder in der Kälte noch bei dunkler Rothgluth eine Reaction.

3. *Acetylen* und reines Chlorkohlenoxyd verhalten sich gleichfalls unter allen Umständen indifferent gegen einander. Der Verf. glaubte zunächst wegen der grossen chemischen Activität des Acetylens eine Wirkung zu erhalten. Er stellte Gemenge dar von 1 Vol Acetylen und 3 Vol. Chlorkohlenoxyd und umgekehrt von 1 Vol Chlorkohlenoxyd und 3 Vol. Acetylen, und behandelte dieselben im zerstreuten Tageslichte, im Sonnenlichte, mit Platinmohr bei 100° und 200° zwanzig Stunden lang, ohne eine Einwirkung zu beobachten. — Sogar die Umwandlung von Acetylen in Benzol und andere Polymere bei dunkler Rothgluth wird durch die Gegenwart von Chlorkohlenoxyd ausserordentlich verlangsamt. Das an Chlorkohlenoxyd reichere der beiden obigen Gemenge wurde eine Stunde lang der dunkeln Rothgluth ausgesetzt und bei der Analyse fand man das Chlorkohlenoxyd vollständig und von dem Acetylen sechs Siebentel unverändert. Das letzte Siebentel hatte sich wie unter gewöhnlichen Umständen in Polymere, namentlich in Benzol umgewandelt, dessen Anwesenheit constatirt wurde; indessen hatte sich kein Benzoylchlorür gebildet, obwohl man annehmen sollte, dass hierfür der Status nascendi des Benzols hätte günstig sein müssen.

4. *Benzol.* Das Benzol löst eine grosse Menge von Chlorkohlenoxyd. Eine so gesättigte Lösung wurde mit einem Gasüberschusse in der Kälte dem zerstreuten Tageslichte, sowie dem directen Sonnenlichte ausgesetzt und ferner auf 100° erhitzt. In keinem Falle wurde eine Verminderung des ungelöstem Gasvolumens noch die Bildung von Benzoylchlorür beobachtet. Die Gegenwart des letzteren in dem Benzol ist leicht nachzuweisen, indem man die Flüssigkeit mit heisser Kalilauge behandelt und dann die alkalische Lösung mit Salzsäure versetzt. Wenn Benzoylchlorür vorhanden war, scheidet sich die Benzoësäure in Krystallen aus, welche nicht mit denen des Chlorkaliums, das sich nicht selten unter diesen Umständen bildet, verwechselt werden dürfen. Letztere sind löslich in überschüssigem Wasser und unlöslich in Aether. Die geringsten Spuren von Benzoësäure lassen sich aus einer solchen Lösung ausziehen, wenn man deiselbe mit Aether schüttelt und diesen dann verdampft. Auf diese Weise konnte der Verf. noch 2—3 Milligr. Benzoylchlorür, welches der Benzollösung zugesetzt worden war, in Form von Benzoësäure auffinden. Gleichwohl gelang es ihm nie, aus der wie oben behandelten Lösung von Chlorkohlenoxyd in Benzol Benzoësäure auszuziehen.

Hieraus ergiebt sich, dass das Chlorkohlenoxyd auf die genannten 4 Kohlenwasserstoffe keinerlei Wirkung ausübt. In Widerspruch hiermit steht die von Harnitz-Harnitzky ausgeführte Synthese des Benzoylchlorürs durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzol (*C.-Bl. 1864. 589.*). Indess scheinen die Umstände, unter denen dieser Chemiker arbeitete, von den oben angegebenen verschieden; derselbe liess nämlich Chlorkohlenoxyd, wie es durch Einwirkung von Chlor auf Kohlenoxyd im Sonnenlichte erhalten wird, unmittelbar auf Benzoldämpfe reagiren;

* Ueber die Analyse des Gasgemenges s. *C.-Bl. 1870. 146.*

solches aber ist, wie der Verf. bereits oben erwähnt, niemals frei von Chlor und mit Unrecht hat Harnitz-Harnitzky sein Product als rein angesehen. Verf. sah sich deshalb veranlasst, die

Einwirkung des Chlorkohlenoxyds bei Gegenwart von freiem Chlor zu studiren. In der Kälte findet auch in diesem Falle keine Einwirkung auf die genannten Kohlenwasserstoffe statt. Gereinigtes Oxychlorür wurde mit wenig freiem Chlor gemengt und zunächst auf Benzol in der Kälte einwirken gelassen: es konnte keine Spur von Benzoylchlorür nachgewiesen werden. Ebensowenig fand eine Einwirkung auf Aethylen und Sumpfgas statt.

Dagegen wirkte ein Gemenge von Kohlenoxyd und Chlor, also gewissermassen nascirendes Chlorkohlenoxyd sehr bestimmt auf Benzol ein unter Bildung von Chlorbenzol $C_{12}H_6Cl_6$. Man stellte ein Gemenge aus gleichen Volumen Chlor und Kohlenoxyd her, indem man einen Ballon mit trockenem Chlor, einen anderen gleich grossen mit trockenem Kohlenoxyd füllte und jenen mit der Mündung auf diesen stellte und so lange stehen liess, bis die Färbung des Gasgemenges in beiden Ballons eine gleichmässige war. Dann wurde in jeden Ballon ein wenig Benzol gebracht, der eine von beiden in zerstreutes Tageslicht, der andere in directes Sonnenlicht gestellt. In beiden Fällen trat die angegebene Reaction ein: im Sonnenlichte fast augenblicklich, im zerstreuten Tageslichte langsamer Man erhielt krystallisirtes Chlorbenzol und Chlorkohlenoxyd. Die Analyse des Gases ergab, dass das Chlor sich fast genau zwischen dem Benzol und dem Kohlenoxyde getheilt hatte. Es war indessen keine Spur von Benzoylchlorür, welches in Benzoësäure hätte umgewandelt werden können, entstanden. — Ferner modificirte der Verf. seinen Versuch noch der Art, dass er zuvörderst trockenes Kohlenoxyd und Chlor in einem mit Papier umhüllten Ballon mischte, um die Verbindung der Gase zu verhindern, und dann dieses Gasgemenge im Sonnenlichte in eine weite Retorte leitete, welche etwa 20 Grm siedendes Benzol enthielt. Das eintretende Gas verlor sofort seine Farbe: es entstand Chlorkohlenoxyd und verschiedene Chlorderivate des Benzols. Jedoch liess sich in der angegebenen Weise keine Spur von Benzoylchlorür nachweisen.

Der Verf. liess ferner Chlor auf ein Gemenge von gleichen Vol. Sumpfgas und Kohlenoxyd sowohl im zerstreuten Tageslichte, als auch im Sonnenlichte einwirken, ohne indess Acetylchlorür zu erhalten. Im zerstreuten Lichte wirkt das Chlor vorzüglich nur auf das Kohlenoxyd. Daneben bildet sich eine geringe Menge von Methylchlorür.

Da auch diese Versuchsreihe das von Harnitz-Harnitzky erhaltene Resultat nicht ergeben hatte, so versuchte der Verf. schliesslich die

Einwirkurg von einem Gemenge rohen Chlorkohlenoxyds mit Chlor und Kohlenoxyd unter Mitwirkung der Wärme und des Lichtes. Dies sind dieselben Bedingungen unter denen Harnitz-Harnitzky gearbeitet hat und übrigens folgte der Verf. bei seinem Versuche ganz genau dem von jenem angegebenen Wege. Allein auch so konnte nicht die geringste Spur von Benzoylchlorür erhalten werden. Kohlenoxyd und Chlor wurden mit einander gemengt und langsam durch eine Reihe von Glasballons geleitet, innerhalb deren die Verbindung vor sich ging. Dieselbe erfolgte gleichwohl niemals vollständig. (Mehrere Proben des Productes wurden analysirt. Sie bestanden aus 10 Chlor, 37 Chlorkohlenoxyd, 11 Kohlenoxyd und 42 Luft.) Dann trat der Gasstrom in eine weite Retorte, die etwa 30 Gr. lebhaft siedenden Benzols enthielt und dem directen Sonnenlichte ausgesetzt war. Die Gase traten nur in den Dampfraum der Retorte, wie es Harnitz-Harnitzky verlangt. Es entstanden reichliche Mengen von Chlorbenzol $C_{12}H_6Cl_6$ und gechlorte Benzole. Das Rohproduct lieferte bei der Destillation nur wenig Tropfen einer Flüssigkeit, welche annähernd den Siedepunkt des Benzoylchlorürs besass. Dieselbe wurde mit Kalilauge behandelt, ebenso auch die flüchtigen Producte, sowie der Rückstand in der Retorte. In allen Fällen aber erhielt man dasselbe Resultat: *es konnte nicht die geringste Spur von Benzoësäure nachgewiesen werden.* Da sich bei diesem Versuche Chlorbenzol, also ein Additionsproduct gebildet hatte, so glaubte der Verf., dass es nöthig wäre, unter solchen Bedingungen zu arbeiten, welche für Substitution des Wasserstoffes im Benzol durch Chlor als die günstigsten angesehen werden. Er setzte dem Benzol deshalb einige Procent Jod hinzu, ohne sonst etwas an den Versuchsbedingungen zu ändern. Doch auch hier ergab sich, wie in allen übrigen Fällen, ein negatives Resultat. (*Bull. Soc. chim.* [2.] *XIII. 9.*)

Zur Kenntniss der Harnstoffverbindungen,

von

N. Menschutkin.

Die Verbindungen der sogenannten Harnsäuregruppe sind bis je zt fast nur analytisch untersucht worden. Auch Baeyer, der so viel zur Kenntniss derselben beigetragen, hat fast ausschliesslich die Veränderungen des in den Harnstoff eingeführten Säureradicals studirt, und nur auf diese Reactionen die Classification dieser Verbindungen in Ureïde resp. Biureïde, Uraminsäure und Uramide basirt. Der Nothwendigkeit synthetischer Reactionen zur Darstellung substituirter Harnstoffverbindungen entsprechend, hat der Verf. Wöhlers Reaction dahin abgeändert, dass er statt des Ammoniaks die Amidosäuren und deren Derivate auf cyansaures Kalium einwirken liess.

In dieser Weise wurden die schon früher (*C.-Bl. 1869. 872 fgd.*) beschriebenen Körper:

Oxybenzuraminsäure, $C_6H_4[NH(COH_2N)].CO_2H$, aus schwefelsaurer oder salzsaurer Amidobenzoësäure und cyansaurem Kalium,

Oxybenzoylharnstoff, $C_6H_4[NH(CO.H_2N)]CO$, durch Erhitzen der Oxybenzuraminsäure auf 200°,

Oxybenzuramid, $C_6H[NH(CO.H_2N)]CO.H_2N$, aus chlorwasserstoffsaurem Amidobenzamid und cyansaurem Kalium,

Anisuraminsäure, $C_6H_3[NH(CO.H_2N)](CH_3O)$, aus chlorwasserstoffsaurer Anisaminsäure und cyansaurem Kalium dargestellt.

Bei der obigen Classification liess Baeyer eine Seite der Reaction der zusammengesetzten Harnstoffe unberücksichtigt, nämlich die Fixirung des Wassers theils beim Uebergange der Ureïde in Uraminsäuren, theils bei der völligen Spaltung der Ureïde. Beide Reactionen verlaufen bei den verschiedenen Ureïden unter sehr verschiedenartigen Bedingungen, sodass die Classification der Ureïde nach Baeyer von dieser Seite kaum gerechtfertigt erscheint. Verf. erwähnt, dass die Hydantoinsäure aus dem entsprechenden Ureïd, dem Hydantoin, nur durch sehr langes Kochen mit Barytwasser entsteht. Alloxan hingegen giebt schon beim schwachen Erwärmen mit Barytwasser Alloxansäure. Parabansäure endlich wird in die Oxalursäure durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur übergeführt. Ebenso bei Spaltung der Ureïde in Säuren und die Elemente des Harnstoffs. Bei einigen wird diese Reaction schon durch Wasser, bei der Mehrzahl der anderen durch Barytwasser, und bei den wenigen Ureïden, die dem letzteren Reagens widerstehen, durch Alkalien bewirkt. Sämmtlicher Stickstoff scheidet sich als Ammoniak aus.

In Anbetracht der Wichtigkeit sowie der mannichfaltigen Bedingungen dieser Reaction schien es geboten, die Bedingungen festzustellen, unter denen Oxybenzuraminsäure und deren Derivate Wasser fixiren. Da sie aus Amidosäuren entstanden sind, war es um so mehr nöthig zu erforschen, ob die Amidogruppe der Amidobenzoësäure ihren chemischen Charakter verloren habe oder nicht. Der Versuch zeigt, dass bei diesen Verbindungen sich nicht sämmtlicher Stickstoff als Ammoniak ausscheidet, sondern theilweise wieder Amidosäuren bildet. Diese Reaction, zum ersten Male bei den Ureïden wahrgenommen, giebt, wie dem Verf. scheint, den Schlüssel zur Erklärung der so mannigfachen Bedingungen, unter denen die Ureïde Wasser fixiren.

Amidobenzoësäure aus Oxybenzoylharnstoff. Oxybenzoylharnstoff wird von starker Kalilauge (1 Aetzkali zu 2 Wasser) gelöst. Nach dem Kochen dieser Lösung fällen Säuren zunächst Flocken von Oxybenzoylharnstoff. Beim fortgesetzten Sieden werden immer weniger Flocken ausgeschieden und die Reaction ist beendigt, wenn keine Fällung mehr stattfindet. Hierbei entweicht Ammoniak. Setzt man der Lösung dann überschüssige rauchende Salzsäure zu, so erhält man beim Erkalten Nadeln von chlorwasserstoffsaurer Amidobenzoësäure (gef. 48,82 C, 5,28 H; ber. 48,42 C, 4,61 H). Daraus wurde das Bleisalz der Säure gewonnen und analysirt (gef. 43,5, ber. 43,2 Pb). Besser gelingt die Darstellung der Amidobenzoësäure, wenn man, nachdem die Wirkung der Kalilauge erschöpft ist, den Ueberschuss der letzteren durch Essigsäure abstumpft und die

Flüssigkeit mit essigsaurem Kupfer versetzt. Es entsteht ein grüner, in Wasser und Essigsäure unlöslicher, in Mineralsäuren sich lösender Niederschlag von amidobenzoësaurem Kupfer, welcher durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. So erhielt man die Säure in charakteristischen Warzen. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in langen atlasglänzenden Nadeln; das Barytsalz erwies sich ebenfalls dem amidobenzoësauren Barium vollkommen identisch. Die Zersetzung des Oxybenzoylharnstoffes erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4[N(CO.H_2N)].CO + 3KHO = C_6H_4(NH_2).CO_2K + K_2CO_3 + NH_3.$$

Amidobenzoësäure aus Oxybenzuraminsäure und Oxybenzuramid. Beide Verbindungen werden wie oben mit Kalilauge behandelt und dann die Amidobenzoësäure in gleicher Weise durch Essigsäure etc ausgeschieden. Da Oxybenzuramid so leicht in Oxybenzuraminsäure übergeht, lässt sich die Einwirkung von Aetzkali durch eine einzige Gleichung darstellen.

$$C_6H_4[NH(CO.H_2N)].CO_2H + 2KHO = C_6H_4(NH_2)CO_2H + K_2CO_3 + NH_3.$$

Aus diesen Reactionen ersieht man, dass in den Amidverbindungen der Säure die Amidogruppe NH_2 mit zwei wesentlich verschiedenen Eigenschaften auftritt, je nachdem sie das Hydroxyl im Kohlensäurereste oder Kohlenwasserstoffe vertritt. Diese, die alkalische Amidogruppe wird unter anderen durch die Beständigkeit gegen Alkalien charakterisirt; jene, die saure Amidogruppe, durch den leichten Uebergang in Ammoniak unter Fixirung von Wasser. Da in der Oxybenzuraminsäure und ihren Derivaten die beiden Amidogruppen sich in dieser Hinsicht ungleich verhalten, so muss angenommen werden, dass sie ungleichwerthig sind; die eine mit den Eigenschaften der Amidogruppe, der Amidobenzoësäure (alkalische Amidogruppe), die andere mit denen der Säureamide begabt. Durch diese Ueberlegung wurde der Verf. veranlasst, auch das Verhalten der Hydantoinsäure unter ähnlichen Umständen zu studiren.

Glykokoll aus Hydantoinsäure. Die Hydantoinsäure wurde nach Baeyer aus der Alloxansäure dargestellt und (nicht mit Kali gekocht, sondern) im geschmolzenen Rohre mit rauchender Jodwasserstoffsäure 20 Stunden lang auf 160—170° erwärmt. Beim Oeffnen der Röhre entwich Kohlensäure Der braune Röhreninhalt enthielt Krystalle von Jodammonium; er wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, mit Wasser verdünnt und durch kohlensaures Blei die freie Jodwasserstoffsäure neutralisirt. Beim Kochen mit Bleioxydhydrat entwich viel Ammoniak. Das Blei wurde dann mittels Schwefelwasserstoff weggeschafft und das Filtrat von Schwefelblei mit Kupferoxyd behandelt. Die lasurblaue Lösung ergab beim Erkalten hellblaue Nadeln von Glykokollkupfer $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$ (gef. im lufttrockenen Salze 7,76, ber. 7,83 H_2O; im wasserfreien Salze gef. 29,44, ber. 30,02 Cu). Die Reaction der Jodwasserstoffsäure ist folgende:

$$CH_2[NH(COH_2N)].CO_2H + HJ + H_2O = CH_2[NH_2]CO_2H + CO_2 + NH_4J.$$

Somit sind auch in der Hydantoinsäure die beiden Amidogruppen ungleichwerthig. Wirft man einen Blick auf die verschiedenen Darstellungsweisen der Hydantoinsäure, so sieht man, dass die Einführung des Restes $CH_2.CO_2H$ der Glykolsäure eine Amidogruppe des Harnstoffes vollkommen modificirt und in eine alkalische Amidogruppe verwandelt. Dass in dem Reste $CH_2.CO_2H$, sowie im Reste $C_6H_4.CO_2H$ in der Oxybenzuraminsäure wirklich das Hydroxyl im Kohlensäurereste ist, zeigen die verschiedenen Bildungsweisen* der Hydantoinsäure und der Oxybenzuraminsäure.

Classification und Formulirung der Ureïde. — Die Classification der Ureïde, wie sie Baeyer gegeben hat, in Ureïde, Uraminsäure und Uramide ist, wie erwähnt, nur auf die Metamorphosen des Säureradicals des zusammengesetzten Harnstoffs basirt. Sie giebt keine Erklärung der so verschiedenen Eigenschaften z. B. der Uraminsäure, auf die in Obigem aufmerksam gemacht wurde. Die Existenz der alkoholischen Amidogruppe, die Stabilität dieser Verbindungen, sowie andere Eigenschaften erklären sich weit besser, wenn man die Oxybenzuraminsäure, deren Derivate, die Hydantoïnsäure, von den Amidosäuren selbst ableitet. Werden auch

* Ausser der Reaction von Baeyer: Bildung der Hydantoinsäure aus Bromacetylharnstoff. Man muss annehmen, dass zunächst, wie bei der Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf Bromacetylharnstoff sich Hydantoin bildet: $CO(C_2H_2BrO)H_3N_2$ — HBr = $CO(C_2H_2O)H_2N_2$; sodann Fixation von Wasser und Entstehung der Hydantoinsäure.

die übrigen Ureïde von den Amidoverbindungen der Säuren abgeleitet, so bewährt sich diese Anschauung für die meisten der zur Zeit erforschten Reactionen dieser Körper. Wird der Carbaminsäurerest $CO.H_2N$ in das Ammoniak eingeführt, so bekommt man für den Harnstoff die Formel $H_2N(CO.H_2N)$, die am besten die Reactionen dieses Körpers interpretirt. Führt man denselben Carbaminsäurerest statt in das Ammoniak, in die verschiedenen Amidverbindungen der Säure ein, so bekommt man für die Ureïde eine Vorstellung, die zur Erklärung der Eigenschaften dieser Verbindungen gut anwendbar ist. Die Classification der Ureïde wird somit auf die Classification der Amidverbindungen der Säuren zurückgeführt. Für die bestbekannten Uramide hat man dann folgende Tabelle.

1) *Einbasische Säuren:*

$C_2H_3O.H_2N$ Acetamid	$C_2H_3O.NH(CO.H_2N)$ Acetylharnstoff
$C_4H_7O.H_2N$ Buttersäureamid	$C_4H_7O.NH(CO.H_2N)$ Butyrylharnstoff
$C_7H_5O.H_2N$ Benzamid.	$C_7H_5O.NH(CO.H_2N)$ Benzoylharnstoff.

2) *Zweiatomig-einbasische Säuren:*

$CH_2[NH_2].CO_2H$ Glykokoll	$CH_2[NH(CO.H_2N)].CO_2H$ Hydantoïnsäure
$C_6H_4[NH_2].CO_2H$ Amidobenzoësäure	$C_6H_4[NH(CO.H_2N)].CO_2H$ Oxybenzuraminsäure
$CH_2[NH].CO$ * Glykollimid	$CH_2[N(CO.H_2N)].CO$ Hydantoïn
$C_6H_4[NH].CO$ * Oxybenzoësäureimid	$C_6H_4[N(CO.H_2N)].CO$ Oxybenzoylharnstoff
$C_6H_4[NH_2].CO.H_2N$ Amidobenzamid.	$C_6H_4[NH(CO.H_2N)]CO.H_2N$ Oxybenzuramid.

3) *Zweibasische Säuren:*

$CO(NH_2).CO_2H$ Oxaminsäure	$CO[NH(CO.H_2N)].CO_2H$ Oxalursäure
$C_2O_2(NH_2).CO_2H$ Mesoxaminsäure	$C_2O_2[NH(CO.H_2N)].CO_2H$ Alloxansäure
$CO(NH).CO$ ** Oxalsäureimid	$CO[N(CO.H_2N)].CO$ Parabansäure
$C_2O_2(NH).CO$ ** Mesoxalsäureimid	$C_2O_2[N(CO.H_2N)].CO$ Alloxan
$CH_2.CO(NH).CO$ ** Malonsäureimid.	$CH_2.CO[N(CO.H_2N)].CO$ Barbitursäure.

Da alle diejenigen Modificationen der Ureïde, die in der Veränderung des Säureradicals bestehen, von vornherein durch die gegebenen Formeln gut interpretirt werden, geht der Verf. nun auf die Reactionen ein, die in der Fixation von Wasser theils zur Bildung von Uraminsäure, theils zur völligen Spaltung der Ureïde in Harnstoff und Säuren bestehen.

Die den einbasischen Säuren entsprechenden Ureïde zersetzen sich, wie die Amide selbst, leicht in Säuren und die Elemente des Harnstoffs. Die gegebenen Formeln erklären auch die andere an ihnen beobachtete Reaction: die Bildung von Säureamid und Cyansäure. Die Ureïde, die den zweiatomigen Säuren entsprechen, sind hinsichtlich der Fixation des Wassers den ersteren entgegengesetzt. Die Stabilität der alkoholischen Amidogruppe gegen Barytwasser sieht man deutlich in den

---

* Diese beiden Imide sind unbekannt: bekannt sind indessen Lactimid $C_2H_4[NH]CO$ und Leucinimid $C_6O_{10}[NH].CO$, vollkommen verschieden von den Imiden zweibasischer Säuren.

** Auch diese Imide sind unbekannt: aus dieser Gruppe ist nur das Succinimid $C_2H_4.CO(NH).CO$ bekannt, welches zum Vergleiche dienen kann.

Formeln. Die Ureïde der zweibasischen Säuren werden wieder leicht gespalten: wie man sieht, sind es Verbindungen, die den Aminsäuren und Imiden entsprechen, die ja selbst so leicht einer Zersetzung unter Fixation von Wasser unterliegen. Im Oxybenzuramid sieht man die beiden Formen der Amidogruppe: die saure wird leicht von Baryt als Ammoniak abgeschieden. — Das erste Stadium der Reaction: Bildung der Uraminsäuren (nach Baeyer) aus entsprechenden Anhydridverbindungen das unter so verschiedenartigen Bedingungen verläuft, findet auch eine Erklärung. Hydantoin wird durch langes Kochen mit Barytwasser in Hydantoinsäure übergehen, da Glykolsäureimid $CH_2(NH).CO$ der Analogie mit seinen Homologen nach schwer Wasser fixirt, während die Bildung der Oxalursäure und Alloxansäure, dem Uebergange der Imide zweibasischer Säuren in Aminsäuren entsprechend, durch schwache Einwirkung von Barytwasser für die Alloxansäure und von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur für die Parabansäure leicht erfolgt. — Die Bildung der Salze wird theils auf Substitution des Metallwasserstoffes im Kohlensäurereste, theils des Wasserstoffes in der Amidogruppe zurückgeführt. Im letzteren Falle erschwert die Mangelhaftigkeit unserer Kenntniss der Bedingungen, unter denen der Wasserstoff des Ammoniaks ersetzt und wie der Metallcharakter dieses Wasserstoffes verstärkt wird, die Interpretation dieser Erscheinungen bei den Ureïden sehr, obwohl sie auf die Bildung der Metallderivate der Imide zurückgeführt werden kann. Besonders ist dies bei der Barbitursäure der Fall; Verf. bemerkt aber, dass für diese Verbindung die Erklärung ihrer sauren Natur nicht gegeben worden. *(Ann. Chem. Pharm. CLIII. 83.)*

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Gewinnung reiner Titansäure; von G. Streit und Benno Franz. Nachdem die Verf. eine vergleichende Zusammenstellung der bis jetzt üblichen Methoden zur Darstellung der Titansäure gegeben haben, woraus folgt, dass keine der besprochenen Methoden zur Darstellung grösserer Mengen geeignet ist, theilen sie ein Verfahren mit, welches neben grosser Leichtigkeit der Arbeit und geringen Kosten ein schönes und weisses Präparat liefert.

Der feingepulverte und geschlemmte Rutil wird mit dem dreifachen Gewicht kohlensaurem Kali innig gemengt und in Hessischen Tiegeln bei möglichst hoher Temperatur geschmolzen. Sobald die Masse in ruhigen Fluss gekommen ist und die Entwickelung von Gasblasen aufgehört hat, giesst man die Schmelze in möglichst dünnen Schichten auf eiserne Platten. Nach dem Erkalten werden die Schichten zerrieben und mit Wasser geschlemmt. Hierbei löst sich kieselsaures und eventuell wolframsaures Kali, während saures Kaliumtitanat (und Eisenoxyd) ungelöst bleiben. Man löst den Rückstand in Salzsäure auf, wobei man jede Erwärmung thunlichst vermeidet. Da in den Rutilen von verschiedenen Fundorten oft Eisenoxyd enthalten ist, so thut man gut, falls man vorher in einer Probe dasselbe nachgewiesen, die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. Man erhitzt zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs einige Zeit lang bis auf etwa 45°, welche Temperatur eine genügend angesäuerte Titansäurelösung verträgt. Hierauf filtrirt man in einem hölzernen Bottich mit doppeltem Boden durch Stroh, welches mit einer Kiesschicht bedeckt ist. Das so erhaltene Filtrat (enthaltend 8,58 p. c. Titansäure, 0,22 Eisenoxyd, 0,66 Eisenoxydul) wird behufs Fällung der Titansäure mit $^1/_5$—$^1/_6$ Vol. Essigsäure (spec. Gew. 1,038) und $^1/_3$ Vol verdünnter Schwefelsäure, welche auf 1 Vol. Schwefelsäure 5 Vol. Wasser enthält, versetzt. Man kocht 8—10 Stunden lang und constatirt die vollständige Fällung der Titansäure in einer Probe mittels Zink oder schwefligsaurem Natron. Die auf diese Weise erhaltene Titansäure ist weiss, absolut eisenfrei und pulverig, so dass sie sich durch Decantiren leicht waschen lässt. Beim Filtriren geht sie bald milchig durchs Filter. Dies vermeidet man durch Zusatz von Essigsäure. Nach dem vollständigen Waschen wird die Titansäure geglüht. Die Rolle, welche die Essigsäure bei diesem Verfahren spielt, besteht nach der Verf. Ansicht darin, dass sie die Bildung eines sauren Eisentitanats verhindert, welches sich beim Kochen einer eisenhaltigen Titansäurelösung je nach dem Verhältnisse der Stoffe und den Concentrationen in wechselnder Zusammensetzung bildet. Auch andere organische Säuren, namentlich Weinsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Oxalsäure haben ebenfalls die Fähigkeit, die Titansäure durch Kochen eisenfrei zu fällen. Ein Unterschied in der Wirkung, ob die Säure flüchtig ist, oder nicht, tritt hier nicht ein. *(Journ. f. prakt. Chem. CVIII. 65.)*

Ueber das Verhalten der Cellulose in dem Darme der fleischfressenden Thiere und des Menschen; von Prof. Dr. Voit. In dem Darmcanal einiger Pflanzenfresser wird bekanntlich ein ansehnlicher Theil der Pflanzenfaser der Nahrung verdaut. Anders scheint es jedoch bei Fleischfressern, z. B. beim Hunde, und ebenso beim Menschen zu sein. Man hat sich vergebens bemüht zu erforschen, wo und durch welche Einwirkungen die Veränderung der Cellulose in dem Verdauungsapparate der Pflanzenfresser vor sich geht. Wenn es feststeht, dass die fleischfressenden Thiere und der Mensch keine Rohfaser absorbiren, so wird man wenigstens diejenigen Verdauungssäfte, welche diese Organismen besitzen, für die Aufnahme der Rohfaser im Pflanzenfresserdarm, nicht berücksichtigen dürfen. Die bis jetzt vorliegenden Versuche am Fleischfresser und Menschen scheinen dem Verf. aber nicht völlig beweisend zu sein, namentlich weil die Cellulose nur in den wenigsten Fällen den ganzen Darm durchlaufen hatte. Der Verf. hat daher Dr. Fr. Hoffmann veranlasst, die darüber gemachten Angaben genau zu prüfen.

Der Pflanzenfresser macht von der nach dem Kochen mit $1^1/_2$procentiger Schwefelsäure und $1^1/_2$procentiger Kalilauge zurückbleibenden Rohfaser des Zuckers einen Theil löslich. Es wurde daher auf diese Weise aus Weizenstroh und Heu Rohfaser dargestellt und dieselbe dem Hunde mit einer Portion rohem Fleische, dem Menschen mit Cotelettes gegeben. Beim Hunde verweilte sie 3—4 Tage im Darme, beim Menschen 1—2 Tage. Durch Schlemmen des Kothes konnte in einer Reihe von Versuchen immer die ganze Menge der Faser wieder gewonnen werden. In einem Falle erhielt der Hund nur mit verdünnter Schwefelsäure behandelte Faser und hier erschienen nur 76 p. c. des Dargereichten wieder; als aber die Rohfaser mit verdünnter Kalilauge von der Concentration des Bauchspeichels oder des Darmsaftes erwärmt wurde, lösten sich jedenfalls gegen 24 p. c. auf. Wenn es auch möglich ist, dass vom Menschen oder von Fleischfressern junge Pflanzenzellen z. B. aus jungen Gemüsen und Früchten verdaut werden, so wird von ihnen doch nichts von jener Rohfaser, von der die Pflanzenfresser oft über die Hälfte in Lösung überführen, aufgenommen. Es ist also weder der Mundspeichel noch der Magensaft, noch der Pankreassaft, noch der Darmsaft des Pflanzenfressers, wenn diese Säfte bei ihm nicht anderer Wirkung fähig sind, wie die des Fleischfressers, bei dem genannten Effecte betheiligt.

Beim Pflanzenfresser verweilt allerdings der Speisebrei in den verschiedenen Abtheilungen des Darmes ungleich längere Zeit als beim Fleischfresser oder dem Menschen; allein es kann sich hierbei nicht um eine Wirkung der Zeit handeln, denn HOFFMANN hat 4—8 Tage lang in einem Tüllbeutelchen eingeschlossene Cellulose in dem Magen eines Magenfistelhundes verweilen lassen, ohne eine Aenderung daran wahrzunehmen. Eine Säure oder ein Alkali kann überhaupt die Lösung nicht hervorbringen, da kein Verdauungssaft $1^1/_2$procentige freie Säure oder Alkali enthält. Man muss also eine eigenthümliche Wirkung, die eines Fermentes in einem Secret des Pflanzenfresserdarmes annehmen; man könnte hierbei an die zusammengesetzten Mägen der Wiederkäuer denken, wenn nicht das Pferd und wie es scheint auch das Kaninchen mit ihren einfachen Mägen ebenfalls die Fähigkeit hätten, Rohfaser zu verwerthen. Ausserdem hat FUNKE Cellulose 3—4 Tage lang mit dem stark alkalisch reagirenden Filtrate des Pflanzen- und Blättermageninhaltes vom Rinde digerirt oder in dünnen Darmschlingen dem Wurmfortsatz vom Kaninchen eingebunden und keinen Gewichtsverlust beobachtet. Vielleicht ist der sehr entwickelte Blinddarm der Pflanzenfresser der Ort, an dem die fragliche Einwirkung vor sich geht. Schon MITSCHERLICH hat beobachtet, dass die Cellulose faulender Kartoffeln durch ein Ferment zerstört wird, von welchem das Amylon derselben nicht angegriffen wird, und NÄGELI hat dem Verf. mitgetheilt, dass in keimender Gerste durch die Diastase die Cellulose früher als die Stärke gelöst wird. *(Münchener Sitzungsber. 1869. Heft 4. S. 1.)*

Ueber basische Zink- und Kupfersalze, von FRANZ REINDEL. Wenn man kochende Lösungen von überschüssigem Zink- oder Kupfervitriol mit Alkalien oder Carbonaten versetzt, so entstehen Niederschläge von eigenthümlicher Zusammensetzung. Bei Anwendung von Kupfervitriol und kohlensaurem Natron findet keineswegs eine glatte Wechselzersetzung statt, so dass der Niederschlag etwa aus CuO,CuO_2 bestände; er ist vielmehr stets schwefelsäurehaltig, und selbst durch monatelanges sorgfältiges Auswaschen mittels Sodalösung ist kein schwefelsäurefreies Product zu erzielen.

Versetzt man Zinkvitriol mit einer unzulänglichen Menge von Ammoniak, so entsteht ein basisches Zinksulphat, welches durch Waschen mit Wasser äusserst langsam aber stetig zersetzt wird. Das Waschwasser reagirt sauer, enthält Schwefelsäure und Zinkoxyd, so dass man hiernach auf eine Anwesenheit von Zinkvitriol in dem ursprünglichen Niederschlage schliessen muss. Dieser besteht der Analyse zufolge im lufttrockenen Zustande aus 60,04 ZnO, 14,35 SO_3 und 23,77 HO, aus welchen Zahlen sich die Formel $8\,ZnO, 16HO\}SO_3$ ergiebt. Bei 110° verliert der Körper 14,81 p. c. Wasser, und es bleibt ein Salz von der Zusammensetzung $8\,Zn, 7\,HO\}SO_3$ übrig. Bei 200° geht abermals ein HO weg. Der Rückstand hat die Formel $8\,ZnO, 6HO\}SO_3$, und endlich bleibt nach dem Erhitzen auf 250° ein Rückstand, für welchen der Verf. die Formel $8\,Zn, HO\}SO_3$ berechnet hat. Diese Formel hat indess keinen rationellen Werth, weil aus dem Rückstande durch Wasser schon bedeutende Mengen von schwefelsaurem Zinkoxyd ausgewaschen werden können.

Dass der durch Ammoniak entstehende Niederschlag kein Gemenge von Zinkoxydhydrat mit Zinkvitriol ist, geht aus seinem Verhalten zu heissem Wasser hervor. Es konnte durch 6 Wochen lang fortgesetztes Auswaschen mit mehr als 30 Liter siedendem Wasser nur spurenweise Zinkvitriol beseitigt werden, die äussere Beschaffenheit des Salzes änderte sich insofern, als es weniger locker wurde, und die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel $9\,Zn, 12HO\}SO_3$ entsprachen. Bei 110° entweichen 5 HO, es bleibt $9\,Zn, 7HO\}SO_3$ zurück.

Durch Mischen von Kupfervitriollösung mit unzureichenden Mengen von kohlensaurem Ammoniak erhielt der Verf. ein Salz von der Formel $6\,CuO, 4\,HO\}SO_3$; dasselbe entstand bei der Fällung des Kupfersulphats mittels kohlensaurer Magnesia.

Um die diesen Salzen entsprechenden Kupferoxychloridverbindungen zu erhalten, liess der Verf. die betreffenden Basen oder Carbonate auf eine siedende Lösung von gleichen Aequivalenten Kupfervitriol und Chlornatrium einwirken. Es wurden auf diese Weise vollkommen schwefelsäurefreie Präparate erhalten. Durch Fällung mit Kali entstand ein Salz von der Formel $7CuO, 9HO\}CuCl$. Dieses Salz ist von sehr schöner blaugrüner Farbe, unveränderlich in kaltem Wasser, aber leicht

löslich in Säuren. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser erleidet es spurenweise Zersetzung. Bei 250° verliert es unter rothbrauner Färbung 13,36 Wasser. Das Verhalten der zurückbleibenden Masse, welche nach der Abkühlung theils schwarz, theils grün aussieht und dann kleine Mengen von Kupferchlorid abgiebt, lässt als bestimmt annehmen, dass eine Zerlegung in CuO,CuCl und in eine basische Chlorverbindung vor sich gegangen ist. Merkwürdig ist, dass trotz der Zersetzung im Verlaufe von 24 Stunden genau wieder 13,36 p. c. Wasser angezogen werden.

Durch Ammoniak wurde ein ähnliches Salz von der Zusammensetzung 6 CuO, 7HO}CuCl erhalten, welches in seiner äusseren Erscheinung sowie in seinem Verhalten zu Wasser und Säuren ganz dasselbe Verhalten zeigt wie das vorige. Beim Erhitzen auf 250° wird es graubraun und schwarz, verliert nur etwa 11,8 p. c. Wasser und absorbirt nach dem Erkalten eine etwas grössere Menge. Es greift Platin beim Erhitzen an.

Zu bemerken ist noch, dass die obigen basischen Salze alle in der Weise dargestellt werden, dass nur ein kleines Quantum des Kupfersalzes unzersetzt bleibt. *(Journ. pr. Ch., CVI. 371.)*

Tabelle über die specifischen Gewichte des Glycerins bis zu 50 p. c. Wassergehalt, von H. Schweikert.

Spec. Gew.	Wasser in p. c.	Spec. Gew.	Wasser in p. c.	Spec. Gew.	Wasser in p. c.	Spec. Gew.	Wasser in p. c.
1,267	0	1,224	13	1,185	26	1,147	39
1,264	1	1,221	14	1,182	27	1,145	40
1,260	2	1,218	15	1,179	28	1,142	41
1,257	3	1,215	16	1,176	29	1,139	42
1,254	4	1,212	17	1,173	30	1,136	43
1,250	5	1,209	18	1,170	31	1,134	44
1,247	6	1,206	19	1,167	32	1,131	45
1,244	7	1,203	20	1,164	33	1,128	46
1,240	8	1,200	21	1,161	34	1,126	47
1,237	9	1,197	22	1,159	35	1,123	48
1,234	10	1,194	23	1,156	36	1,120	49
1,231	11	1,191	24	1,153	37	1,118	50
1,228	12	1,188	25	1,150	38		

(Pharm. Centralhalle, 1868. No. 49.)

Volumetrische Bestimmung des Zinks; von A. Renard. Verf. hatte bei seiner Methode *(C.-Bl. 1869. 672.)* zur volumetrischen Bestimmung des Zinkes keine Rücksicht auf das Mangan genommen, das durch Ammoniak namentlich bei Gegenwart von Ammoniaksalzen nicht vollständig gefällt wird, aber entfernt werden muss, wenn man das Zink mit Blutlaugensalz titriren will. Verf. entfernt dasselbe durch Zusatz von etwas phosphorsaurem Natron zu der ammoniakhaltigen Flüssigkeit. *(Bull. Soc. chim. 2. Sér. XI. 473.)*

Versuche über den Verlust an Nicotin beim Trocknen des Tabaks stellte Nessler an und fand, dass seine früher ausgesprochene Vermuthung eines Stickstoffverlustes in Form von Nicotin oder Ammoniak (letzteres gebildet durch Zersetzung des ersteren) eine irrige war. Bei Untersuchung von Tabakproben, die auf die verschiedenste Art und unter den verschiedensten Temperaturverhältnissen getrocknet waren, ergab sich stets ein constanter Gehalt an Nicotin (2,8 p. c. der Trockensubstanz). *(Landw. Versuchsstat. Jahrg. 1868.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

No. 15. **Chemisches Central-Blatt.** 13. April 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

* Zur Fortsetzung seiner Untersuchung über den *Status nascendi (C.-Bl. 1870. 149)* hat H. Ste-Claire Deville Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure oder von Salpetersäure und Salzsäure auf Zink einwirken lassen und die Producte genau bestimmt. Es ergab sich, dass die Säuregemenge das Zink ebenso angriffen, als wenn jede Säure für sich angewendet worden wären; das Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure verhielt sich nicht wie Königswasser (zerstörte das Ammoniak nicht). Das Zink wird zunächst, und wenn genug Salpetersäure vorhanden ist, allein von der Salpetersäure unter Bildung von salpetersaurem Salze angegriffen, welches das Metall umgiebt und wieder von der anderen Säure, unter Abscheidung von Salpetersäure, zersetzt wird; um aber die Einwirkung der anderen Säure auf das Zink zu verhindern, bedarf es bei Gegenwart von Salzsäure mehr Salpetersäure, als bei Gegenwart von Schwefelsäure; mit der Menge der Salpetersäure nimmt die Menge des auftretenden Wasserstoffs ab und endlich bildet sich keiner mehr. Die die Reaction begleitenden Erscheinungen erklären sich also auf mechanischem Wege, und die Annahme eines Status nascendi ist überflüssig. *(C. r. LXX. 550.)*

Bei der Einwirkung des *Inductionsfunkens auf Kohlensäure* beobachtete Berthelot, dass die Zersetzung der Kohlensäure und ihre Rückbildung nicht zwischen scharfen Grenzen schwankt; bei aufeinander folgenden Versuchen betrugen die Grenzwerthe des durch Kalilauge nicht absorbirten Gases 13,0 p. c., 5,5, 12,5, 5,0, 10,0; dieser Gasrückstand enthielt auf 2 Vol. Kohlenoxyd stets 1 Vol. Sauerstoff, wenn die Funken in grosser Entfernung vom Quecksilber übersprangen. Bei Anwendung kurzer Funken wichen die Grenzen weit auseinander (1,5—24,0), bei Anwendung sehr kurzer und schwacher noch weiter (2,0—29,0). Unter diesen Verhältnissen findet die Verbindung ohne Explosion statt; sie tritt noch ein, wenn das Gemisch von 2 Vol. ϴϴ und 1 Vol. ϴ nicht unter 60—65 p. c. Kohlensäure enthält, je nach der Funkenstärke; ist die Menge der Kohlensäure grösser, so findet theilweise, aber unvollständige, keine feste Grenze erreichende Vereinigung von ϴϴ und ϴ statt. Die Explosion hört in dem Gemenge von ϴϴ und ϴ überhaupt auf, wenn es, wie schon Dalton fand, weniger als $^1/_5$ oder mehr als $^{14}/_{15}$ Vol. ϴϴ enthält, mit kleinen Schwankungen, die von der Intensität des Funkens abhängen; ferner ist für dasselbe Gemisch die Verbrennung mehr oder minder vollständig, was von der erkältenden Wirkung des überschüssigen Gases abhängt. Jenseits dieser Grenzen findet gleichwohl die Verbindung, wenn auch ohne Explosion, statt, wenn man einen continuirlichen Strom kräftiger Funken durch das Gemenge schlagen lässt. Diese Versuche beweisen, dass in homogenen Gemengen eine fort-

schreitende, der vollständigen Verbindung zustrebende Wirkung stattfindet. Erhärtet wird dieser Satz durch die Thatsache, dass in den Producten dieser Wirkung durch längere Einwirkung des Funkens keine weitere Veränderung statthat; nachdem durch Gemenge von 16,6 CO_2 und 83,4 O oder 13,0 CO_2 und 87,0 CO die Funken eine Stunde lang hindurchgegangen waren, blieb die Menge der Kohlensäure unverändert, die Gegenwart eines gehörigen Ueberschusses von O oder CO verhindert also die Zersetzung vollständig. Sind diese Gase aber nur in geringer Menge vorhanden, z. B. auf 96,5 CO_2 3,5 CO, so findet Zersetzung statt (in 1/4 St. Bildung von 3,4 CO und 1,7 O). — Die Zersetzung des *Wasserdampfes* folgt ganz denselben Gesetzen, wie die der Kohlensäure; sie strebt keiner festen Grenze zu und kann nicht einmal so weit getrieben werden, wie die der Kohlensäure; die beobachteten Grenzwerthe der gebildeten Gase waren 1,1—1,9 und 0,5—1,5. Ein gehöriger Ueberschuss von Wasserdampf verhindert die Explosion des Knallgases, aber die Verbindung findet doch statt, so dass unter dem Einflusse einer Reihe von Funken selbst eine kleine Menge Wasserstoff oder Sauerstoff bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses des anderen Gases (4,2 O auf 95,8 H oder 2,4 H auf 97,6 O) vollständig in Wasser verwandelt wird. — Aus einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff erzeugt der Inductionsfunken neben einer kleinen Menge Acetylen Wasser und Kohlensäure, was durch die Gegenwart einer beträchtlichen Menge Wasserdampf oder Kohlensäure verhindert wird. Verf. liess nun auf ein Gemisch von 20,0 H, 20,0 CO_2 und 40,8 CO oder 21,5 CO bei 100° eine Reihe von Inductionsfunken einwirken; diese Gasgemische entsprechen den explosiven Gemengen 20,0 H, 10 O und 60,8 oder 41,5 CO, welche also denjenigen sehr ähnlich sind, in denen nach Bunsen der Sauerstoff zu gleichen Theilen unter den verbrennbaren Gasen vertheilt wird. In diesen beiden Fällen nun hatte sich genau die Hälfte der Kohlensäure unter Bildung eines Volumens Wasserdampf zersetzt, welches dem des nicht zersetzten Gases gleich war. Das Gleichgewicht hatte sich also genau in derselben Weise hergestellt, wie es in dem entsprechenden explosiven Gemenge auch geschehen wäre. Zur Erklärung dieser Thatsache kann man annehmen, dass sich auf dem Wege des Funkens ein explosives Gemisch von H, CO und O gebildet habe und die Verbindung dieser Gase erfolgt sei, ehe sie sich in der umgebenden Masse vertheilt hatten; denn sonst wären die Versuchsbedingungen vollständig andere gewesen. Aber wenn die auf dem Wege des Funkens in einem Gemenge von CO_2 und H in Freiheit gesetzten CO und O aufeinander und auf H einwirken, so sollte dies auch der Fall sein mit dem CO und O, die in reiner CO_2 frei werden. Diese Abweichung erklärt sich aber wohl aus den ungleichen Mengen Sauerstoff, welche bei derselben Temperatur während der Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes mit dem Kohlenoxyd oder dem Wasserdampfe in Verbindung bleiben, und aus der Verschiedenheit der Grenzen der explosiven Verbrennung in Gemischen von O mit H oder mit CO. *(Bull. soc. chim.* [2.] *XIII. 99.)* — Die *Wirkung des elektrischen Funkens auf Gasgemische* fasst Berthelot zu folgenden Sätzen zusammen. Der Funken entwickelt gleichzeitig eine ausserordentliche Hitze und bewirkt Elektrolyse; daraus erklärt sich die gänzliche oder theilweise Zersetzung zusammengesetzter Körper, die theilweise Bildung einiger (Acetylen, Blausäure, Stickoxyd) und die permanente (Sauerstoff), oder blos einen Augenblick statthabende (Kohlenstoff? Stickstoff?) isomere Umwandlung gewisser einfacher Körper. Jeder Funken wandelt nur eine kleine Menge Substanz um; aber die Wirkungen häufen sich, so dass, wenn keine Nebenwirkung eintritt, das Gemisch einem Endzustande zustrebt, der genau dem Gleichgewichtszustande entspricht, welchen der Funken auf seinem Wege herstellt. Entweder entspricht nun dieser Zustand einer einzigen Reaction, so der gänzlichen Ausscheidung eines der ursprünglichen Bestandtheile (das Cyan und die Metallhydrüre werden vollständig zersetzt; CO und H verbinden sich in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von O vollständig); diese zu Ende gehende Reaction ist immer eine exothermische. Oder der Endzustand ist das Resultat zweier entgegengesetzter Reactionen, die sich gegenseitig begrenzen, so bei den Gemengen C_2H_2 und H, oder C_2H_2,N,H und CHN, oder CO_2,CO,H und H_2O (s. oben); in der Regel verläuft die eine dieser Reactionen mit Wärmeentwickelung, die andere, die oft eine Verbindung ist, mit Wärmebindung, wozu der Funken die Wärme liefert. Es kann aber auch eine der Reactionen eine reine Wärmewirkung sein; verläuft diese selbst unter Wärmeentwickelung und in sehr kurzer Zeit, so wird auch die Umgebung erhitzt und die Reaction kann so selbst explosiv werden; auf diese Weise kann ein einziger Funken grosse Wirkungen hervorrufen, während seine directen chemischen Wirkungen noch verschwindend klein geblieben sind. Ein grosser Ueberschuss eines der in Verbindung gehenden Bestandtheile oder eines bei der Reaction betheiligten Gases kann die zum Eintritte der Reaction nöthige Erhitzung verhindern und das Gasgemisch explodirt dann nicht mehr. Eine Reihe von Funken bringt dann die dem Funken eigenthümliche Wirkung hervor. Ist sie eine Zersetzung, wie bei der Kohlensäure und dem Wasser, so nimmt die Menge der Zersetzungsproducte zu, bis sie explosive Eigenschaften erlangen; bevor aber diese Grenze erreicht wird, geschieht die Explosion schon auf dem Wege des Funkens, wo sich die eben gebildeten Gase mit den schon vorher frei gewordenen mischen. Daher rührt die theilweise, unregelmässige, mit der Funkenstärke wechselnde Rückverbindung. *(A. a. O. 101.)*

* O. P. Köhler unterzieht die Gründe, welche Wanklyn zuletzt für die *Dreiwerthigkeit des Natriums* aufgeführt hat, einer Prüfung, und gelangt zu dem Schlusse, dass sie nicht hinreichen, um an Stelle der einfacheren älteren Auffassung die gezwungene neue zu setzen. *(Ber. ch. Ges. III. 235.)*

Durch Erhitzen von Dinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure, namentlich unter Druck bei 100° erhielten F. Tiemann und W. E. Judson eine von der Dinitrobenzoësäure aus Benzoësäure (Cahours) verschiedene *Dinitrobenzoësäure*, $C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$; durch Soda liess sich die in wässriger Lösung befindliche Säure vom Dinitrotoluol trennen. Sie schmilzt unter Wasser, ehe sie sich löst, krystallisirt in langen Prismen, Schmelzp. 179°. sublimirbar, bildet gut krystallisirende Salze; das Blei-, Barium- und Silbersalz sind in Wasser löslich. Die durch Nitriren von reiner Nitrobenzoësäure erhaltene Dinitrobenzoësäure löste sich fast nicht in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, krystallisirte aus Wasser in glänzenden Plättchen, Schmelzp. 202°, begann schon vor dem Schmelzen zu sublimiren; das Silber- und Bleisalz lösen sich schwer, das Ammoniaksalz krystallisirt gut. — Durch 14tägiges Erhitzen von Trinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure auf 100° im Rohre oxydirte sich dieses theilweise zu *Trinitrobenzoësäure*. Grosse, bei 190° schmelzende, unzersetzt sublimirende Prismen. Das Ammoniaksalz krystallisirt; das in röthlichen Blättchen krystallisirende Silbersalz löst sich schwer in Wasser. Beim Erhitzen der freien Säure mit Alkali, namentlich Ammoniak, wird sie zuerst roth und zersetzt sich darauf. *(Ber. ch. Ges. III. 223.)*

Das Diazoamidobenzol, $C_6H_5 - N = N - NH.C_6H_5$, geht bei Einwirkung selbst kleiner Mengen reinen Anilinsalzes in das isomere Amidoazobenzol, $C_6H_5{-}N = N{-}C_6H_4.NH_2$, über. Bei der Einwirkung von reinem Phenolkali in wässriger Lösung auf reines salpetersaures Diazobenzol erhielten Aug. Kekulé und Col. Hidegh ein bald krystallinisch erstarrendes braunes Harz, $C_{12}H_{20}NO_2$, das in allen Eigenschaften mit dem Phenoldiazobenzol übereinstimmte, welches Griess erhielt, als er kohlensauren Baryt auf eine wässrige Lösung von salpetersaurem Diazobenzol einwirken liess. Die Beständigkeit und die Eigenschaften der Verbindung machen es wahrscheinlich, dass sie nicht das dem Diazoamidobenzol analoge Diazoxybenzol, $C_6H_5 - N = N - OC_6H_5$, sondern *Oxyazobenzol*, $C_6H_5 - N = N - C_6H_4.OH$, ist. Beim Erwärmen des Products mit Chlorphosphor auf 100° entweicht Salzsäure und bildet sich ein rothbraunes krystallinisch erstarrendes Oel, das nach dem Behandeln mit Wasser aus Alkohol in langen orangegelben Nadeln, $C_{12}H_{10}N_2O_2$, krystallisirt, wahrscheinlich *Oxyazoxybenzol*, $C_6H_5 - \overset{\diagup O \diagdown}{N - N} - C_6H_4.OH$. Das Zwischenproduct ist noch nicht untersucht. Das Oxyazoxybenzol giebt mit Natrium einen in gelblichen Nadeln krystallisirenden Körper, wahrscheinlich *Oxyhydrazobenzol*. *(Ber. ch. Ges. III. 233.)*

Bei 72° schmelzendes Dinitrotoluol wird nach F. Tiemann weder durch Kochen mit rauchender Salpetersäure, noch durch Erhitzen mit derselben auf 100°, noch durch Digestion mit einem Gemische von englischer Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in mässig hoher Temperatur, sondern erst bei 4—5tägigem Erhitzen mit einem Gemische von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in *Trinitrotoluol* übergeführt. Weisse Masse oder glänzende Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, Schmelzp. 82°. Die Verbindung entsteht auch aus festem Mononitrotoluol, das leicht in Dinitrotoluol übergeht (Rosenstiehl); identisch mit dem von Beilstein und Kuhlberg *(Ber. ch. Ges. III. 202)* aus Metanitrotoluol dargestellten Trinitrotoluol. — Durch alkoholisches Schwefelammonium wird das Trinitrotoluol reducirt zu *Nitrodiamidotoluol* und wahrscheinlich *Dinitrotoluidin*. Ersteres, durch Wasser oder Salzsäure aus dem Producte ausgezogen, bildet kleine rothe, in Wasser lösliche, bei 132° schmelzende, nicht unzersetzt sublimirbare Nadeln; das Chlorhydrat bildet gelbe Nadeln; Platinsalz schwer darstellbar. Das Dinitrotoluidin wird aus der mit Salzsäure behandelten Masse durch Alkohol aufgenommen; kleine gelbe Nadeln, Schmelzp. 168°, löslich in heisser conc. Salzsäure und durch Wasser daraus fällbar. Von Menzies nach Beilstein und Kuhlberg dargestelltes Dinitrotoluidin schmolz gleichfalls bei 168°. — Das *Diacettoluilendiamin (C.-Bl. 1870. 83)* entsteht durch Erhitzen von 1 Mol. Toluylendiamin mit etwas mehr als 2 Mol. Eisessig. — Durch Erhitzen mit starker Natronlauge geht das Nitrodiacettoluylendiamin *(C.-Bl. 1870. 83)* über in *Nitrotoluylendiamin*, gelbe, einen violetten Reflex zeigende, bei 154° schmelzende Nadeln; löslich in heissem Wasser und in Salzsäure; das Chlorhydrat krystallisirt, die leichtlösliche Platinverbindung krystallisirt schwer; isomer mit dem Nitrodiamidotoluol; die Nitrogruppe lässt sich nicht reduciren. — *Monobromdiacettoluylendiamin* bildet sich bei Einwirkung von Brom auf Diacettoluylendiamin; kleine weisse, bei 240° noch nicht schmelzende Nadeln, schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol; durch Kochen mit conc. Natronlauge geht es in eine in Wasser ziemlich leicht, in Natronlauge schwer lösliche, in weissen Nadeln krystallisirende Brombasis über. Bei vorsichtigem Bromiren des Toluylendiamins oder dessen salzsauren Salzes bildet sich eine Brombasis in kleinen Krystallen, wahrscheinlich *Dibromtoluylendiamin*; in der Mutterlauge ist

eine ebenfalls in weissen Nadeln krystallisirende Brombasis enthalten. — *Monacettoluylendiamin* entsteht beim Kochen von 1 Mol. Toluylendiamin mit etwas weniger als 2 Mol. etwas verdünntem Eisessig; löst sich schwerer in Alkohol als Diacettoluylendiamin, leichter in siedendem Wasser; lange, durchscheinende, hellgelbe Prismen, Schmelzp. 158—159°; fixirt noch Salzsäure, durch rauchende Salpetersäure scheint es in die Nitroverbindung überzugehen. Brom giebt mit ihm *Dibrommonacettoluylendiamin*, das aus Wasser in langen silberglänzenden Nadeln, aus Alkohol in Gruppen kleiner spiessiger Krystalle anschiesst; schmilzt bei 208° unter Schwärzung; beim Verdunsten der Mutterlauge erhält man das bromwasserstoffsaure Salz einer Brombasis, die vielleicht mit der aus Bromdiacettoluylendiamin erhaltenen identisch ist. — Beim Kochen gleicher Mol. Oxalsäureäther und Toluylendiamin in absolutem Alkohol bildet sich *Toluylenoxametan*, perlmutterglänzende Blättchen, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Alkohol, Schmelzp. 168°, nicht sublimirbar, lösen sich auch in siedendem Wasser und werden bei nicht zu langem Kochen nicht zersetzt, Natronlauge spaltet sie in Oxalsäure und Toluylendiamin; die Verbindung giebt ein salzsaures und ein Platinsalz. Toluylendiamin verhält sich also wie ein Monamin. Verf. giebt u. A. folgende Formeln:

$\left.\begin{matrix} C_7H_5(NO_2) \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$	$C_7H_4Br_2\left\{\begin{matrix} NH.C_2H_3O \\ NH_2 \end{matrix}\right.$	$\begin{matrix} C_7H_6\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix}\right. \\ C_2O_2\left\{ OC_2H_5 \right. \end{matrix}$
Nitrodiamidotoluol	Dibrommonacettoluylendiamin	Toluylenoxametan.

(Ber. ch. Ges. III. 217.)

B. Genz giebt eine Fortsetzung seiner Untersuchungen über das *Xylidin (C.-Bl. 1870. 20)*. *Monobromxylidin*, $C_8H_{10}BrN$, lässt sich nicht direct aus Xylidin und Brom darstellen; bei der Destillation von Monobromacetxylidid mit Natronlauge geht es als ein schweres erstarrendes Oel über, das mit Salzsäure zur Trockne verdampft und mit heissem Wasser ausgezogen wird, wobei sich das Chlorhydrat der Monobrombasis löst, während die (freie) Dibrombase zurückbleibt. Das durch Ammoniak abgeschiedene Monobromxylidin löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether, krystallisirt aus Aether-Alkohol in weissen mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 96—97°. Das saure Salz bildet weisse Nadeln, das Platinsalz einen hellgelben krystallinischen Niederschlag. — *Acetodibromxylidid* bildet sich beim Behandeln von Acetxylidid mit der berechneten Menge Brom, unlöslich in Wasser, krystallisirt aus Alkohol in weissen glänzenden Krystallen; giebt beim Destilliren mit Kalilauge *Dibromxylidin*, das sich selbst in siedendem Wasser sehr wenig löst, aus Alkohol in glatten Nadeln krystallisirt; das salzsaure Salz verliert beim Kochen mit Wasser die Säure. — *Xylylcarbamid* (Monoxylylharnstoff), aus schwefelsaurem Xylidin und cyansaurem Kali dargestellt, löst sich nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser, krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 186° schmelzenden Nadeln. — *Dixylylcarbamid* entsteht beim Schmelzen von Harnstoff mit dem dreifachen Gewichte Xylydin; unlöslich in kaltem und heissem Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, Essigsäure, durch Sublimiren rein darstellbar; krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen verfilzten Nadeln, die bei 250° noch nicht schmolzen. — Beim Erhitzen von oxalsaurem Xylidin bis zum Siedepunkte des Xylidins entweicht Wasser, Xylidin, Kohlensäure und zuletzt Kohlenoxyd; der in Wasser unlösliche Theil der krystallinisch erstarrten Schmelze giebt beim Krystallisiren aus heissem Benzol *Dixylyloxamid* in seidenglänzenden, in Wasser unlöslichen Nadeln vom Schmelzp. 204°. — *Sulphocarbxylidid* wird in alkoholischer Lösung bei der Einwirkung von Ammoniak und Bleioxyd leicht entschwefelt. Der in Wasser unlösliche harzige Abdampfungsrückstand liefert beim Fällen seiner salzsauren Lösung mit Alkali einen weissen flockigen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt. Ob diese Verbindung sich in derselben Weise von dem aus Chlorcyan und Xylidin erhaltenen Dixylylguanidin unterscheidet, wie das α- vom β-Diphenylguanidin *(C.-Bl. 1870. 21)* ist noch nicht untersucht. — Acetoxylidid giebt mit Salpetersäure Nitroacetoxylidid in kleinen gelben Nadeln. *(Ber. ch. Ges. III. 225.)*

Nach Crace Calvert scheint das *Anthracen* nicht in grösseren Mengen als 0,001 im Theere vorzukommen, und erst im letzten Theile der Theerdestillation vorzukommen oder frei zu werden. Wird die Destillation nur so weit geführt, dass ein sehr weiches Pech zurückbleibt, so geben die erhaltenen Oele wenig oder gar kein Anthracen, destillirt man dagegen so, dass 10—15 p. c. mehr Oele producirt werden, so bleibt ein sehr hartes Pech zurück, das keinen oder doch nur sehr geringen Werth hat, während die erhaltene Menge A. je nach der angewandten Kohle 1,5—8 p. c. der abgeschiedenen schwersten Oele beträgt. Das reinste Product, welches Verf. in mässig grossem Maassstabe gewinnen konnte, enthielt kalt gepresst 40 p. c., heiss gepresst 70 p. c. A. Die Darstellung des A. wird dadurch erschwert, dass es bei mässigen Temperaturen in seinen Homologen sehr leicht löslich ist; so gab ein Oel bei 4,5—10° durch Filtration eine verhältnissmässig grosse Menge A., während das A. bei 21—26,5° vollständig gelöst blieb. *(D. Ind.-Ztg. XXIX. 128.)*

Baubigny, H., Ueber den Kampher und einige seiner Abkömmlinge. *(Ann. chim. phys. [4.] XIX. 257; C.-Bl. 1868. 251. 828.)*

Nach O. Hesse kommt das *Paricin* nicht in den zur Chininfabrication verwendeten Rinden vor; es ist auch nicht mit dem Pelosin identisch (Flückiger, *C.-Bl. 1870. 180)*, da dieses rechts dreht (Flückiger), das Paricin aber optisch inactiv (de Vry) ist. Das Paricin muss also bis auf Weiteres als besonderes Chinaalkaloid angesehen werden. *(Ber. ch. Ges. III. 232.)*

Friedel, C. und J. M. Crafts, Ueber die Verbindungen des Siliciums mit den Alkoholradicalen: Siliciumäthyl und Siliciummethyl und Abkömmlinge. *(Ann. chim. phys. [4.], XIX. 334.)*

F. Rüdorff hat auf Gasreinigungsmasse (Raseneisenstein und Sägespäne) *Ammoniumdicarbonat*, NH_4HCO_3, in 4—6 Mmtr. dicken, sehr glänzenden, durchsichtigen, kurzen, rhombischen, an trockener Luft verwitternden Krystallen beobachtet. Sie stimmen mit den von H. Rose und Deville beschriebenen, auf nassem Wege erhaltenen, überein. Schröter fand solche Krystalle in einer Gasleitungsröhre. *(Ber. ch. Ges. III. 228.)* — Braby und Baggs treiben das *Ammoniak aus dem Gaswasser* aus, indem sie das Wasser mit Kalkmilch versetzen, auf 40—100° erwärmen und durch einen siebförmig durchlöcherten Boden Luft einleiten. Das Ammoniak wird nochmals mit Kalkmilch gewaschen und in Wasser oder Säuren aufgefangen. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 118.)*

Schultz-Sellak hat sich, wie Marignac, von der Existenz zweier isomerer *Schwefelsäureanhydride* überzeugt. Das eine, α-Sch., das man aus rauchender Schwefelsäure gewinnt, siedet unter 760 Mmtr. bei 46°, sein Dampfdruck beträgt bei 20° etwa 200 Mmtr. Quecksilber und erstarrt bei 16° in langen farblosen Prismen, welche bei derselben Temperatur schmelzen. Wird dieses bei Temperaturen unter 25° aufbewahrt, so verwandelt es sich in ausserordentlich feine weisse Nadeln (nicht oberhalb 27°), β-Sch., die bei Temperaturen über 50° allmälig flüssig werden und in die α-Modification übergehen. Das vollständig in den starren Zustand umgewandelte Anhydrid zeigt im Vacuum keine Dampfspannung, bildet indessen bei gewöhnlicher Temperatur allmälig Dampf, welcher die Dichte des Dampfes des flüssigen Anhydrids besitzt (gef. 2,74 und 2,76; ber. für SO_3 2,76). Zwischen 25 und 45° beträgt der mittlere Ausdehnungscoëfficient des flüssigen Anhydrids 0,0027 für 1°, also mehr als $^2/_3$ von dem der Gase. Verf. ist geneigt, das β-Anhydrid als eine Modification des α-Anhydrids aufzufassen, die sich zu einander verhalten etwa wie die Cyanursäure zur Cyansäure. *(Ber. ch. Ges. III. 215.)*

* Hunt, T. Sherry, Zur Chemie des Kupfers. *(Sill. J. [2.] XLIX. 153;* vergl. *C.-Bl. 1870. 67.)*

Werkbleientsilberung durch Zink auf den Oberharzer Hütten und zur Friedrichshütte in Oberschlesien; Cordurié's Wasserdampfprocess für die Zinkentsilberung. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 111.)*

Aus eigenen Versuchen sowie aus ähnlichen von Fairbairn schliesst L. Gruner, dass ein Gehalt von 0,002—0,003 an Phosphor zwar die Widerstandsfähigkeit des *Stahls* gegen Zug sowie seine Elasticität erhöht, ihn aber zugleich spröde macht; durch den Heaton-Process wird das Eisen nicht völlig entphosphort, weil die angewandte Menge Salpeter zur Oxydation aller fremden Substanzen nicht ausreicht. *(C. r. LXX. 571.)* — Boussingault, welcher sich im Allgemeinen der Ansicht von Gruner anschliesst, berichtet, dass Salet ein Verfahren gefunden hat, die geringsten Mengen Phosphor im Stahle und Eisen nachzuweisen, nämlich durch das Spectrum, welches der bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Metall entwickelte Wasserstoff bei der Verbrennung zeigt. *(A. a. O. 575.)*

A. Wagner leitete über trockenes *Mangan*oxydhydrat 6 St. lang Schwefelwasserstoff, wobei es sich sehr stark erwärmte und setzte es darauf eine Woche lang der Luft aus; es bestand dann aus 34,4 p. c. Mn_2O_3, 32,2 MnS, 1,5 $MnOSO_3$, 23,7 durch Schwefelkohlenstoff ausziehbarem Schwefel und 8,2 Wasser; das Mangan hatte zwar seine äquivalente Menge Schwefel gebunden, die Manganreinigungsmasse bedarf aber länger als eine Woche zur Regeneration, während zur Gasreinigung verwendete Eisenmasse binnen einer Woche ziemlich vollständig regenerirt. Kohlensäure schied beim Ueberleiten über Mangansulphür Schwefelwasserstoff aus, während Eisensulphür dabei keine Spur Schwefelwasserstoff abgab. Beim Behandeln mit Schwefelwasserstoffgas gab kohlensaures Manganoxydul nur ganz geringe Spuren Kohlensäure ab. Ziemlich eisenfreier Braunstein zersetzte den Schwefelwasserstoff vollständig; nachdem die Masse eine Woche an der Luft gelegen hatte, enthielt sie nur Spuren Schwefelwasserstoff und auf 33,1 p. c. Mn nur 6,1 p. c. freien Schwefel; zu Schwefelsäure hatten sich nur Spuren oxydirt. Beim Ueberleiten von Kohlensäure gab der mit Schwefelwasserstoff behandelte Braunstein Schwefelwasserstoff ab und enthielt nach der Regeneration auf 29,9 p. c. Mn 5.0 p c. freien Schwefel. *(Polyt. J. CXCV. 532.)*

Das Salz, welches auf Zusatz von salpetrigsaurem Kali zu Kobaltchlorür, $CoCl_2$, in Gegenwart von Essigsäure entsteht (Fischer's Salz), ist nach S. P. Sadtler *Trikalium-Kobaltid-Nitrit*, $Co_2O_3,3N_2O_3 + 3(K_2O,N_2O_3)$ + aq oder $Co_26NO_2 + 6(KNO_2)$ + aq, und enthält 1—4 H_2O oder ist wasserfrei. Salpetrigsaures Natron giebt unter denselben Verhältnissen

zuerst ein braunes Salz, *Dinatrium*-Kobaltid-Nitrit, $Co_26NO_2 + 4(NaNO_2) + H_2O$, und später, auf Zusatz von mehr Kaliumnitrit, ein gelbes Trinatriumsalz, $Co_26NO_2 + 6(NaNO_2) + H_2O$. Die Salze wurden erst mit dem entsprechenden essigsauren Salze und dann mit Weingeist gewaschen. Auf Zusatz von Luteokobaltchlorid zu einer Lösung des letzteren Salzes schied sich ein fast unlösliches krystall. gelbes Salz, $Co_26NO_2 + Co_212NH_3,6NO_2 + H_2O$ ab; Purpureokobaltchlorid gab mit derselben Lösung die in monoklinen Prismen krystallisirende Roseokobaltverbindung, $Co_26NO_2 + Co_210NH_36NO_2 + H_2O$; auch eine entsprechende Xanthokobaltverbindung hat Verf. erhalten. Das *Diammonium*-Kobaltid-Nitrit, $Co_26NO_2 + 4(NH_4NO_2) + 2H_2O$, wurde erhalten wie die entsprechenden Kalium- und Natriumsalze, das Triammoniumsalz, $Co_26NO_2 + 6(NH_4NO_2) + 2H_2O$, bei Anwendung concentrirter Lösungen; substituirte Verbindungen konnten von diesen Salzen nicht erhalten werden. Die erwähnten Luteokobalt- und Roseokobaltverbindungen entsprechen vollständig den Luteokobalt- und Roseokobalt-Kobaltidcyaniden von Gibbs und Genth, mit dem Unterschiede, dass das einatomige Radical NO_2 durch das einatomige CN ersetzt ist; woraus folgt, dass Fischer's Salz und das dreiatomige Natronsalz dem Kalium-Kobaltidcyanid entsprechen. An diese Salze reihen sich ferner an $Ir_2Cl_6 + 4KCl$ und $Ir_2Cl_6 + 6KCl$, ferner $Ir_26NO_2 + 6(KNO_2) + 2H_2O$ (Gibbs), und endlich $Rh_26NO_2 + 6(KNO_2)$ (Lang). Aus *neutraler* warmer Kobaltchlorürlösung fällt Kaliumnitrit zunächst das schwarze oder grüne krystallinische *Kalium-Dikobaltonitrit*, $2(CoNO_2) + 2(KNO_2) + H_2O$, und darauf das gelbe amorphe Kalium-Kobaltonitrit, $Co2NO_2 + 2(KNO_2) + H_2O$. *(Sill. J.* [2.], *XLIX. 189.)*

Hunt, T. Sherry, Ueber Norit oder Labradorgestein. *(Sill. J.* [2.], *XLIX. 180.)*

Boussingault, Jos., Ueber den Morallonsmaragd mit Bemerkungen von Des Cloizeaux. *(Ann. chim. phys.* [4.] *XIX. 328; C.-Bl. 1870. 51.)*

Bei der Spaltung mittels Wasserstoff von seinem Sauerstoffgehalte befreiten Hämoglobins durch schwefelsäure- oder natronhaltigen Alkohol erhielt F. Hoppe-Seyler neben Eiweissstoffen kein Hämatin, sondern einen purpurrothen Farbstoff, *Hämochromogen*, der an der Luft, namentlich in alkalischer Lösung, rasch Sauerstoff aufnimmt und in Hämatin übergeht. Die saure alkoholische Lösung zeigt im Sonnenlichte zwei schmale Absorptionsstreifen zwischen C und D, einen breiteren stärkeren ungefähr in der Mitte zwischen D und E und diffuse Absorption zwischen b und F; die alkalische Lösung ein schwaches Absorptionsband vor D, ein sehr starkes scharfes in der Mitte zwischen D und E, ein drittes auf E bis b und ein breites schlecht begrenztes fast von b bis F. Das Hämochromogen ist nicht identisch mit dem reducirten Hämatin von Stokes, das andere Absorption zeigt und durch Sauerstoff nicht in Hämatin übergeht; auch verliert das Hämatin bei der Reduction keinen Sauerstoff, sondern nimmt Wasserstoff auf, und giebt bei der Reduction leicht Eisen ab, das *Hämatin*, $C_{34}H_{34}N_4FeO_5$, kann mit überschüssiger Kalilauge zur Trockne verdampft werden, ohne dass die Hauptmasse dabei verändert wird; auch starke Säuren zerstören es nicht; nur conc. Schwefelsäure entzieht ihm bekanntlich das Eisen und verwandelt es in $C_{34}H_{36}N_4O_6$ oder $C_{17}H_{18}N_2O_3$. Durch Reduction des Hämatins sowohl, als des eisenfreien Farbstoffs mit Zink und Natronlauge erhielt Verf. $C_{31}H_{38}N_4O_6$. Farbstoffe durch Oxydation von Hämatin zu erhalten, gelang nicht; das Hämatin oxydirt sich überhaupt schwer und wird durch kräftige Oxydationsmittel zerstört; Salpetersäure liefert Oxalsäure und harzige Körper. Das *Methämoglobin* liefert auch in Abwesenheit von Sauerstoff bei der Einwirkung von saurem Alkohol Hämatin. *(Ber. ch. Ges. III. 229.)*

* J. L. W. Thudichum beschreibt die Darstellung und die Eigenschaften der vierbasischen *Kryptophansäure*, $C_{10}H_{18}N_2O_{10}$ *(C.-Bl. 1870. 211)*, welche die „normale freie Säure des Harns" ausmachen soll. Ihre Salze bilden mit Alkohol Verbindungen nach Art der Hydrate. Sie giebt u. a. mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen Niederschlag, ferner Niederschläge mit Uran- und Eisenoxydsalzen, reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung und bindet Jod (und Brom). *(C.-Bl. med. Wiss. VIII. 195 u. 209.)*

C. Woestyn macht den Vorschlag, die in der Luft der Hospitäler etc. enthaltenen *Krankheitskeime* durch Glühen der Luft in einem mit dem Ventilationsapparate verbundenen Ofen zu zerstören. *(C. r. LXX. 560 u. 608)*, Dumas *(a. a. O. 562)*, Bouillaud *(a. a. O. 562)* u. Morin *(a. a. O. 609)* verbreiten sich über denselben Gegenstand. — Chênes, Terrel des, Apparat zum *Erhitzen des Weins* behufs der Conservirung desselben. *(Génie ind., 1869. 311; Polyt. J., CXCV. 552.)* — A. Puretz verwendet *übermangansaures Kali* oder Natron *zum Bleichen* von Garnen und Geweben. Aus dem Bleichbade kommen die Garne etc. in ein Bad von schwefliger Säure, welche das niedergeschlagene Manganoxyd wegnimmt und werden darauf gewaschen. *(Polyt. J. CXCV. 554.)* — J. T. Way verwendet zum *Waschen der Wolle* eine mit basisch phosphorsaurem Natron versetzte Seife. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 118.)* — Literarische Notizen über die Stabeisenfabrication in den Jahren 1859—1861. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 105.)* — * Dittmar, C., Darstellung des Dualins. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 115.)* — Eismaschine der Gebrüder Siebe in London. *(Polyt. J. CXCV. 522.)* — Schmidt, Rob., Notizen über Eisfabrication. *(A. a. O. 523.)* — Nach Zaliwski giebt mit einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung getränkte und dann mit Salpetersäure gewaschene Kohle mit Wasser einen ziemlich starken *Strom*. *(C. r. LXX. 566.)*

Untersuchung des ätherischen Oeles in den Früchten von Heracleum Spondilium L.,

von

THEOD. ZINCKE.

Das Oel wurde durch Destillation mittels Wasserdämpfen aus den Früchten dargestellt. 80 Pfund frischer Früchte gaben 120 Gr. Oel. Das überdestillirte Wasser reagirte stark sauer. Das Oel war hellgrün, dünnflüssig, von schwachem, nicht unangenehmem Geruche und brennend scharfem Geschmacke. Sp. Gew. 0,864 bei 20⁰. Es reagirte schwach sauer und gab mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron anhaltend geschüttelt keine Spur einer krystallinischen Verbindung. Es löste Chlorcalcium in ziemlicher Menge auf und konnte deshalb nur durch Destillation entwässert werden. Bei der fractionirten Destillation ging die grösste Menge zwischen 205 und 210⁰ über. Die zwischen 200 und 215⁰ siedenden Theile wurden von 2 zu 2⁰ abgenommen. So erhielt man aus den unter 215⁰ siedenden Theilen wesentlich zwei Flüssigkeiten, die jede einer besonderen Untersuchung unterworfen wurden; die erstere siedete bei 190—195⁰ und betrug etwa 14 Gr.; die zweite bei 206 und 208⁰ und wog ungefähr 40 Gr.

1. *Fraction 206 und 208⁰.* — Wasserhelle, leicht bewegliche, neutrale Flüssigkeit, von angenehmem, apfelsinenartigem Geruche, und brennend würzhaftem Geschmacke; in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar; sp. Gew. 0,8717 bei 16⁰ (bezogen wie sämmtliche specifischen Gewichte auf Wasser von dergleichen Temperatur). Nach Verseifung mit weingeistigem Kali konnte durch Kochsalzlösung ein Alkohol von der Zusammensetzung des *Octyalkohol* $C_8H_{18}O$ abgeschieden werden (gef. 73,5 C, 14,13 H; ber. 73,84 C, 13,84 H). Derselbe stellte sich als ein farbloses öliges Liquidum von 0,8 spec. Gew. bei 16⁰ dar, in Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, eigenthümlich durchdringend aromatisch riechend, Anfangs süsslich, nachher brennend schmeckend, Siedepunkt 190—192⁰. Aus der durch Abdampfen von Weingeist befreiten alkalischen Flüssigkeit wurde durch Schwefelsäure Essigsäure abgeschieden.

Derivate des Octylalkohols. — *Chloroctyl* $C_8H_{17}Cl$ (gef. 24,09; ber. 23,91 Cl). Farblose, in Wasser unlösliche, in verdünntem Alkohol schwer, in absolutem Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, schwach riechend, eigenthümlich fettartig, Siedepunkt 179,5 — 180,5⁰; spec. Gew. 0,8802 bei 16⁰. — *Bromoctyl* $C_8H_{17}Br$ (gef. 49,78 C, 8,89 H, 40,44 — 40,97 Br; ber. 49,73 C, 8,81 H, 41,45 Br). Farblose Flüssigkeit, in Geruch und Löslichkeit dem Chlorid ähnlich, Siedepunkt 198—200⁰, spec. Gew. 1,116 bei 16⁰. — *Jodoctyl* $C_8H_{17}J$ (gef. 39,97—40,00 C, 7,12 H, 52,68 J; ber. 40,00 C, 7,09 H, 52,91 J). Farblos, beim Erwärmen röthlich werdend, Siedepunkt 220—222⁰; in Wasser unlöslich, in verdünntem Alkohol sehr schwer, in absolutem Alkohol und Aether leichter löslich; spec. Gew. 1,338 bei 16⁰. — *Valeriansäure-Octyläther* $C_{18}H_{17},C_5H_9O_2$ (gef. 72,49 C, 12,12 H; ber. 72,89 C, 12,15 H). Farblose ölige Flüssigkeit von schwachem Geruche und Geschmacke, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar; Siedepunkt 249—251⁰, spec. Gew. 0,8624 bei 16⁰. — *Octylsäure-Octyläther* $C_8H_{17},C_8H_{15}O_2$ (gef. 74,92 C, 12,62 H; ber. 75,00 C, 12,50 H). Erhalten durch Oxydation des Alkohols mittels Chromsäure; farblose, ölige Flüssigkeit, geschmack- und geruchlos. In Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Siedepunkt 297—299⁰. Spec. Gew. 0,8625 bei 16⁰. — *Benzoësäure-Octyläther.* Farblose Flüssigkeit, schwach aromatisch riechend, Siedepunkt 305—306⁰, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Die Siedepunkte der hier beschriebenen Fettsäureäther steigen regelmässig für jedes CH_2 annähernd um 15⁰.

$C_8H_{17},C_2H_3O_2$	206—208⁰	$C_8H_{17},C_6H_{11}O_2$	268—271⁰
$C_8H_{17},C_5H_9O_2$	249—251⁰	$C_8H_{17},C_8H_{15}O_2$	297—299⁰

(über den Aether $C_8H_{17},C_6H_{11}O_2$ s. w. u.).

Da der Alkohol durch Oxydation mittels Chromsäure Octylsäure giebt, so scheint er der *primäre* Octylalkohol zu sein, welcher bis jetzt noch nicht dargestellt wurde (vergl. w. u. sowie die folg. Abhandl.).

Octylsäure. $C_8H_{16}O_2$ (gef. 66,34 C, 11,18 H; ber. 66,66 C, 11,11 H). — Der Alkohol wurde mit einer aus 2 Th. Kaliumdichromat, 3 Th. Schwefelsäure und 9 Th. Wasser bestehenden Mischung einige Stunden lang mit aufgesetztem Kühler gekocht; dann mit viel Wasser verdünnt und destillirt, das saure Destillat mit kohlensaurem Natrium gereinigt, das oben schwimmende Oel abgenommen und aus der Natronlösung durch Schwefelsäure die freie Säure abgeschieden, diese schliesslich mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und zuletzt über Schwefelsäure getrocknet. Weisse, strahlige, krystallinische Masse von schwachem Geruche und scharfem ranzigen Geschmacke; Schmelzpunkt 16—17° (erstarrt bei 20°); Siedepunkt 232—234°; im geschmolzenen Zustande unangenehm schweissartig riechend; ihre Dämpfe stark zum Husten reizend. Krystallisirt durch langsames Erstarren in grossen Blättern; spec. Gew. 0,9139 bei 20°; in Wasser, selbst in heissem, schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

Salze der Octylsäure. — Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser löslich, die der Metalle fast unlöslich; letztere schmelzen bei ganz bestimmten Temperaturen. (Sie wurden dargestellt durch Wechselzersetzung der betreffenden Metallsalze mit octylsaurem Natrium.) In Alkohol scheinen alle, in Aether einige löslich zu sein. — *Octylsaures Natrium* $NaC_8H_{15}O_2$. Unkrystallisirbarer Syrup, allmälig seifenartig erhärtend, die alkalische Lösung wird durch Aether gelatinös niedergeschlagen. *Octylsaures Barium* $Ba(C_8H_{15}O_2)_2$ (gef. 32,31, ber. 32,38 Ba). Krystallisirt bei raschem Erkalten der concentrirten Lösung in dünnen Blättchen; bei langsamem Erkalten in dünnen, flachen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche in trockenem Zustande einen schönen perlmutterartigen Fettglanz besitzen. — *Octylsaures Calcium* $Ca(C_8H_{15}O_2)_2 + H_2O$ (gef. 11,68; ber. 11,62 Ca); dem Bariumsalze ähnlich; krystallisirt in langen dünnen Nadeln, die getrocknet schön seideglänzend sind. — *Octylsaures Magnesium.* Silberglänzende Gruppen, in kochendem Wasser löslich, beim Erkalten daraus in glänzenden, sternförmig gruppirten Blättchen krystallisirend. — *Octylsaures Blei* $Pb(C_8H_{15}O_2)_2$ (gef. 41,55; ber. 41,98 Pb). Weisser amorpher Niederschlag; Schmelzpunkt 83,5—84,5. In heissem Alkohol löslich; daraus in glänzenden concentrisch gruppirten Blättchen krystallisirend. — *Octylsaures Kupfer* $Cu(C_8H_{15}O_2)_2$ (gef. 17,45; ber. 17,62 Cu). Schön grüner Niederschlag; Schmelzpunkt 264—266°, in Alkohol löslich, beim Verdunsten in kleinen Blättchen zurückbleibend. — *Octylsaures Zink* $Zn(C_8H_{15}O_2)_2$ (gef. 18,18; ber. 18,53 Zn). In kochendem Wasser etwas löslich, Schmelzpunkt 134,5—135,5; in kochendem Alkohol löslich, daraus in Blättchen krystallisirend. — *Octylsaures Silber* $AgC_8H_{15}O_2$ (gef. 43,18; ber. 43,03 Ag). Weisser, körniger Niederschlag, in viel Alkohol und Wasser löslich, daraus beim Erkalten flockig niederfallend; gegen Licht und Wärme wenig empfindlich. — *Octylsaures Quecksilber* (aus Quecksilberchloridlösung erhalten). Weisser Niederschlag, in heissem Wasser erweichend und sich lösend, beim Erkalten daraus in kleinen Nadeln oder Blättchen krystallisirend; Schmelzpunkt 113—114°. — *Octylsaures Mangan und octylsaures Cadmium* sind den vorhergehenden Salzen ähnlich, sehr wenig löslich in Wasser, leichter in heissem Alkohol, beim Erhitzen schmelzend. — *Octylsäure-Aethyläther* $C_2H_5,C_8H_{15}O$ (gef. 49,15 C, 12,17 H; ber. 49,76 C, 11,63 H). Wird erhalten durch Vermischen von 1 Th. Octylsäure, 1 Th. absolutem Alkohol und ½ Th. Schwefelsäure. Angenehm, ananasartig riechende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar; Siedepunkt 204—206°; spec. Gew. 0,8728 bei 16°. Die Octylsäure hat die Zusammensetzung der Caprylsäure und stimmt auch in ihren Eigenschaften mit derselben überein; nur in wenig Punkten findet Abweichung statt. Das Bariumsalz der Caprylsäure ist nach Lerch schwerer löslich; der Siedepunkt derselben liegt nach Fehling bei 236—240°, der Schmelzp. bei 14—15°, und das spec. Gew. ist 0,9911 bei 20°. Das Bariumsalz soll in Alkohol unlöslich sein, der Aethyläther bei 214° sieden und das spec. Gew. 0,8738 bei 15° haben. Demnach ist die Identität beider Säuren zu bezweifeln und daher ertheilt ihr der Verf. den Namen Octylsäure.

Octylwasserstoff wurde dargestellt, um auf Grund der von Schorlemmer ausgesprochenen Ansichten (*C.-Bl. 1868, 661 und 865*) Anhaltspunkte zur Feststellung der Structurformel des Alkohols zu gewinnen. Das Jodid des Alkohols wurde mit Natriumamalgam behandelt, eine Methode, die der Verf. indess nicht empfiehlt, da sich das Jodid sehr bald an die Oberfläche hebt und der Einwirkung des Amalgams entzieht. Aus diesem Grunde erhielt er bei der nachherigen Rectification über blankem Natrium einen zweiten hochsiedenden Kohlenwasserstoff, der durch Fractioniren zu trennen war. Ausserdem scheinen sich quecksilberhaltige Producte zu bilden. Der Octylwasserstoff C_8H_{18} (gef. 84,14—84,18 C und 15,85—16,18 H; ber. 84,21 C, 15,79 H) bildet eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruche; Siedepunkt 124—125°, sp. Gew. 0,7124 bei 16°. — Die höher siedende Fraction enthielt das *Dioctyl* $C_{16}H_{34}$ (gef. 84,91—84,54 C, 15,54—15,16 H;

ber. 84,96 C, 15,04 H). Blendend weisse, schön perlmutterglänzende Krystallblättchen, in heissem Alkohol und in Aether löslich; Schmelzpunkt 21°, Siedepunkt 278°.

Der Octylwasserstoff stimmt nach Obigem mit dem von Schorlemmer aus dem secundären Ricinusölalkohol erhaltenen überein. Siedepunkt des letzteren 124°, spec. Gew. 0,7083 bei 15° (nach dem Verf. wahrscheinlich auf Wasser von 4° bezogen). Demnach leiten sich der primäre und secundäre Octylalkohol von demselben Kohlenwasserstoffe ab, dessen nach Schorlemmer berechneter Siedepunkt sich zu 123° ergiebt, und sind demnach nur durch die Stellung des HO verschieden. Die rationellen Formeln für Alkohol und Säure sind:

$$\left.\begin{matrix} CH_2 \\ HO \end{matrix}\right\} CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2 \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CO\,HO \end{matrix}\right\} CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2 \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$$

Wäre der Alkohol normal gewesen, so hätte ein Kohlenwasserstoff von 131,5° Siedepunkt resultiren müssen, vorausgesetzt, dass Schorlemmer's Ansichten für diese Reihe die richtigen sind.

2. *Fraction 190—195°.* — Dieselbe schien dem Geruche und Geschmacke zufolge Octylalkohol zu sein; die Analyse zeigte indessen, dass ein Gemenge vorliegen müsse, aus welchem der Alkohol dadurch abgeschieden wurde, dass man das Bromid und aus diesem den oben erwähnten Benzoësäuräther darstellte, welcher dann durch Verseifung den Alkohol lieferte. Die neben letzterem vorkommenden Verbindungen sind unbekannt.

3. *Die höheren Fractionen.* — Durch hinreichend langes Fractioniren wurde eine geruch- und geschmacklose, bei 268—271° siedende Flüssigkeit abgeschieden von der Zusammensetzung $C_{14}H_{28}O_2$ (gef. 73,44—73,53 C, 12,21—12,27 H; ber. 73,69 C, 12,28 H), welche durch Verseifung den Octylalkohol und eine Säure von der Formel $C_6H_{12}O_2$ lieferte. *Calciumsalz* $Ca(C_6H_{11}O_2)O_2 + H_2O$ (gef. 13,83 Ca, 6,02 H_2O; ber. 13,88 Ca, 6,25 H_2O). Dünne, stark glänzende Blättchen, in warmer Luft verwitternd und ihren Glanz verlierend; in heissem Alkohol löslich; daraus in büschelig vereinigten Nadeln krystallisirend; Schmelzpunkt 285—290°. — *Bariumsalz.* Aus wässriger Lösung in dicken ziemlich verwachsenen Blättchen krystallisirend, in heissem Alkahol löslich. — *Silbersalz* $AgC_6H_{11}O_2$ (gef. 48,22 Ag, 32,02 C, 5,00 H; ber. 48,43 Ag, 32,28 C, 4,93 H). Weisser, käsiger Niederschlag, in viel heissem Wasser löslich, beim Erkalten sich flockig scheidend, gegen Licht und Wärme wenig empfindlich.

Die freie Säure wurde aus dem Kalksalze durch Salzsäure abgeschieden; sie siedet bei 200—205° (annähernd bei 203°), ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem und unangenehmem Geruche nach flüchtigen Fettsäuren, erstarrt erst bei etwa — 10°, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Hiernach ist die Säure mit der im Pflanzen- und Thierreiche aufgefundenen Capronsäure identisch; sie weicht jedoch in mancher Beziehung von der künstlich dargestellten, z. B. de aus Cyanamyl erhaltenen durch das Verhalten ihres Silbersalzes, ab.

4. *Das saure Wasser*, welches bei der Darstellung des Oeles durch Destillation gewonnen wurde, enthält Essigsäure und Capronsäure, welche durch partielle Sättigung mit nachheriger Destillation getrennt wurden. Die Gegenwart der letzteren wurde durch Darstellung und Analyse des Kalksalzes, die der Essigsäure durch Darstellung in reinem Zustande dargethan. (*Ann. Chem. Pharm. CLII. 1.*)

Ueber Octylverbindungen,

von

C. Schorlemmer.

Nachdem der Verf. nachgewiesen hatte, dass der Octylalkohol, welchen man durch Destillation von Ricinusöl mit Aetznatron erhält, Methyl-Hexyl-Carbinol, also ein secundärer Alkohol ist (*C.-Bl. 1868. 865*), erschien es von Interesse, den Octylalkohol, welchen man aus Octylwasserstoff erhält, näher zu untersuchen, und zwar um so mehr, als Cahours und Pelouze angeben (*C.-Bl. 1863. 631*), dass dieser Alkohol identisch sei mit dem aus Ricinusöl, eine Angabe, welche später von Chapman bestätigt wurde (*C.-Bl. 1866. 105*). Die Kohlenwasserstoffe, welche Verf. für seine Untersuchung benutzte, waren *Octan* oder *Octylwasserstoff* aus Steinöl, und das *Octan*, welches durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das secundäre Octyljodid dargestellt wurde. Diese zwei Kohlenwasserstoffe sowohl als ihre Derivate zeigen grosse Uebereinstimmung in ihren physikalischen Eigenschaften; ihr verschiedenes chemisches Verhalten jedoch zeigt, dass dieselben nicht identisch sind.

Die Angaben über den Siedepunkt des *Octans aus Steinöl* schwanken zwischen 116 und 120°; es scheint jedoch, dass der Kohlenwasserstoff etwas höher siedet. Bei sehr lange fortgesetzter fractionirter Destillation ging die Hauptmenge zwischen 120° und 125° über: dieselbe wurde längere Zeit mit Salpetersäure erhitzt und dann wiederholt über Natrium fractionirt. Ein beträchtlicher Antheil destillirte nun zwischen 119 und 122°, die bei weitem grössere Menge jedoch zwischen 122 und 125°. Letztere wurde durch geeignetes Behandeln mit Chlor in *Oktylchlorid* verwandelt, eine farblose, nach Orangen riechende Flüssigkeit, welche bei 173—176° siedet. Das Chlorid wurde mit concentrirter Essigsäure und Kaliumacetat einige Stunden auf 200° erhitzt, wodurch es vollständig zersetzt wurde. Das Hauptproduct bestand aus *Octylen; Octylacetat* hatte sich nur in kleiner Menge gebildet. Dieser Aether, welcher angenehm obstartig nach Birnen riecht und bei 200—205° siedet, wurde durch Erhitzen mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali in den Alkohol verwandelt, derselbe durch Wasser aus der Lösung ausgefällt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über geschmolzener Pottasche getrocknet. Dieser Alkohol ist eine farblose ölige Flüssigkeit, welche bei 180—182° siedet und ganz den Geruch des *Methyl-Hexylcarbinols* besitzt. Zur Oxydation desselben diente eine Lösung bestehend aus 2 Th. Kaliumdichromat, 3 Th. Schwefelsäure und 10 Th. Wasser; dieselbe wurde dem Alkohol langsam zugesetzt und dabei die Flüssigkeit so kalt als möglich gehalten. Sobald eine bräunliche Farbe einen kleinen Ueberschuss von Chromsäure andeutete, wurde mit dem Zusatze der Oxydationslösung aufgehört, die Flüssigkeit unter häufigem Umschütteln längere Zeit stehen gelassen und dann der Destillation unterworfen. Das saure Destillat wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt; es hatte sich nur wenig Säure gebildet; das Hauptproduct bestand aus einem neutralen Oele, auf welches Chromsäurelösung in der Kälte keine Einwirkung hatte; es besass den Geruch des *Methylönanthols* und verband sich wie dieses mit Natriumdisulphit zu einer krystallisirten Verbindung. Da es keinen constanten Siedepunkt zeigte und die Menge nur wenige Gramme betrug, so wurde es nicht weiter untersucht, sondern mit Chromsäure in der Wärme oxydirt, wobei Essigsäure, Capronsäure und eine geringe Menge Caprylsäure entstanden.

Die Siedepunkte des vom Verf. erhaltenen Chlorids und des Alkohols stimmen genau überein mit denen der entsprechenden Verbindungen aus Ricinusöl, der des Acetats ist aber höher; das secundäre Octylacetat siedet nach Bouis bei 193°, was auch mit der Angabe von Cahours und Pelouze stimmt, welche dasselbe aus bei 116—118° siedendem Octan dargestellt hatten. Auch die Oxydationsproducte obigen Alkohols sind die des Methylhexylcarbinols. Indessen hatte sich, wie erwähnt, noch eine kleine Menge einer Säure von der Zusammensetzung der Caprylsäure gebildet. Der Alkohol, welchen man aus dem Octan aus Steinöl erhält, scheint hiernach Methylhexylcarbinol zu sein, und wäre demnach identisch mit dem, welcher aus Ricinusöl erhalten wird. Ob die geringe Menge von Caprylsäure davon herrührt, dass nebenbei ein primärer Alkohol in kleiner Menge vorhanden war, oder daher, dass der Kohlenwasserstoff noch höhere Glieder der Reihe enthielt, will Verf. nicht entscheiden; nach den Resultaten der nachfolgenden Versuche jedoch erscheint ihm erstere Ansicht wahrscheinlicher.

Das *Octan*, welches man durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das secundäre Octyljodid erhält, siedet ganz constant bei 124°; das daraus dargestellte *Chlorid* riecht nur schwach orangenähnlich und hat den Siedepunkt 174—176°. Mit concentrirter Essigsäure und Kaliumacetat während einiger Stunden auf 200° erhitzt, wird es ebenfalls wie das Chlorid aus Steinöl in *Octylacetat* und *Octylen* zersetzt, mit dem Unterschiede jedoch, dass in letzterem Falle beide Verbindungen sich in gleicher Menge bilden, während im ersteren die Menge des Oltylens wenigstens die dreifache von der des Acetats beträgt. Das Acetat siedet bei 198—202° und riecht wie das oben beschriebene angenehm nach Birnen. Der daraus durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung dargestellte Alkohol hatte keinen constanten Siedepunkt; er destillirte zwischen 180 und 190°; die Hauptmenge ging zwischen 182 und 186° über; sein Geruch war dem des Methylhexylcarbinols sehr ähnlich. Da der Verf. nur 4 Gramme davon erhielt, so konnte eine fractionirte Destillation nicht ausgeführt werden. Bei der Oxydation dieses Alkohols wurde jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermieden; das Gefäss wurde in kaltes Wasser eingetaucht und die Chromsäurelösung sehr langsam so lange zugesetzt, bis ein geringer Ueberschuss vorhanden war. Um recht entscheidende Resultate zu erhalten, wurden zu derselben Zeit und genau auf dieselbe Weise 4 Grm. Methylhexylcarbinol oxydirt. Die Flüssigkeit wurde unter häufigem Umschütteln einen Tag lang stehen gelassen, dann abdestillirt und das Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt. Das Methylhexylcarbinol lieferte, wie bei des Verf.s früheren Versuchen, als Hauptproduct *Methylönanthol*, nebst geringen Mengen von Essigsäure und Capronsäure. Der aus dem Kohlenwasserstoffe dargestellte Alkohol dagegen lieferte Caprylsäure (keine Essigsäure), sowie eine andere nicht näher untersuchte Säure, welche, auf Wasser schwimmend, noch nicht bei 0° erstarrt, und ein neutrales Oel. Das Auftreten der Caprylsäure zeigt, dass die alkoholische Flüssigkeit einen *primären Alkohol* enthält. Derselbe scheint verschieden zu sein von dem einzig bis jetzt bekannten, welcher von Zincke aus dem ätherischen Oele der Samen von *Heracleum Spondylium* dargestellt wurde *(C.-Bl. 1870. 231)*. Dieses Oel enthält eine grosse Menge eines Oktylacetats, welches angenehm nach Apfelsinen riecht, während das des Verf.'s einen starken Geruch nach Birnen besitzt. Auch die Siedepunkte der von Zincke erhaltenen Verbindungen sind höher, als die der vom Verf. dargestellten.

Das neutrale Oel, welches sich neben der Säure gebildet hatte, war offenbar ein *Aceton*; mit Natriumdisulphit gab es eine krystallinische Verbindung, und mit Chromsäure in der Wärme oxydirt Säuren von niederem Kohlenstoffgehalte, wahrscheinlich Propionsäure und Valeriansäure. Essigsäure war nicht nachzuweisen.

Hiernach scheint der vom Verf. untersuchte Alkohol ein Gemisch von einem primären und einem secundären Octylalkohole zu sein; letzterer ist bestimmt verschieden vom Methylhexylcarbinol; den Oxydationsproducten nach zu urtheilen ist derselbe *Aethylamylcarbinol*, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}CHOH$.

Aehnliche Resultate, wie die hier beschriebenen, erhielt der Verf. schon früher bei der Oxydation des Amylalkohols, welchen er aus Steinöl dargestellt hatte. Neben Valeriansäure gab derselbe Essigsäure, wahrscheinlich auch Propionsäure und ausserdem das Aceton $C_5H_{10}O$.

Die Thatsache, dass die aus den Kohlenwasserstoffen dargestellten Alkohole bei der Oxydation neben Säuren, welche eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül haben, auch Acetone liefern, lässt sich wohl nur dadurch erklären, dass dieselben Gemische von primären und secundären Alkoholen sind. Sehr bemerkenswerth ist jedenfalls, dass das im Steinöle enthaltene Octan hauptsächlich Methylhexylcarbinol giebt, während, wenn man Methylhexylcarbinol in Octan überführt und dann daraus wieder den Alkohol darstellt, man ein Gemenge eines primären Octylalkohols mit Aethylamylcarbinol erhält.

Die weitere Untersuchung dieses Gegenstandes bietet jedenfalls grosses Inter-

esse; leider steht derselben die Schwierigkeit im Wege, dass bei der zeitraubenden Darstellung dieser Alkohole die Ausbeute eine so geringe ist. (*Ann. Chem. Pharm. CLII. 152.*)

Ueber einige Verbindungen der Toluolgruppe,

von

H. Limpricht und H. Schwanert.

Wenn man Toluylen $C_{24}H_{12}$ mit Brom behandelt, so entstehen, wie die Verff. schon früher (*C.-Bl. 1868. 90.*) mitgetheilt haben, neben Bromtoluylen $C_{14}H_{12}Br_2$ andere Producte, infolge dessen ein Theil des angewandten Broms in Bromwasserstoff übergeführt wird. Weitere Versuche haben ergeben, dass die Ausbeute an Bromtoluylen etwa 79 p. c. beträgt. Die übrigen 21 p. c. davon werden zum Theil in gebromtes Toluylen $C_{14}H_{11}Br$ zum Theil in Verbindungen von der Formel $C_{14}H_9BrO_2$ und $C_{14}H_8Br_2O_2$ übergeführt, welch letztere durch Behandlung mit Natriumamalgam leicht in *Oxytoliden* $C_{14}H_{10}O_2$ umgewandelt wird.

Setzt man zu dem in Aether gelösten Toluylen (1 Mol) die berechnete Menge Brom (1 Mol.), so ist das ausgeschiedene Bromtoluylen sehr rein und giebt an kochenden Alkohol nur sehr geringe Mengen anderer Verbindungen ab. Wendet man aber einen Ueberschuss von Brom an, so enthält das Bromtoluylen eine durch kochenden Alkohol auszuziehende krystallisirte Verbindung und die abfiltrirte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers dieselbe krystallisirende Verbindung und mehr oder weniger Oel. Die krystallisirende Verbindung ist $C_{14}H_8Br_2O_2$; sie entsteht aus dem Oele durch Zusatz von Brom. Wenn man die weingeistige Lösung des Oeles mehrere Tage lang im Dampfapparate mit Natriumamalgam behandelt, dann mit Wasser vermischt und den sich ausscheidenden Niederschlag in heissem Weingeiste löst, so krystallisirt zuerst Oxytoliden, welches durch Ersetzung von Brom in den beiden Verbindungen $C_{14}H_9BrO_2$ und $C_{14}H_8Br_2O_2$ entsteht. Aus der Mutterlauge gewinnt man noch Toluylen und Tolen; ersteres kann noch ursprünglich dem Oele beigemengt oder auch durch Einwirkung von H auf $C_{14}H_{11}Br$ entstanden sein, letzteres ist das Product der Einwirkung der weingeistigen Natronlauge (aus Natriumamalgam und Weingeist entstanden) auf $C_{14}H_{11}Br$. Das Oxytoliden wird durch öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist, wenn nöthig unter Zusatz von Thierkohle, gereinigt.

Oxytoliden $C_{14}H_{10}O_2$ (gef. 80,1—79,5 C, 5,0—4,8 H; ber. 80,0 C, 4,8 H). Ist mit dem Benzil isomer, hat aber mit demselben nicht die geringste Aehnlichkeit. Sehr flache, ziemlich grosse, irisirende Blätter, welche keine bestimmte Krystallform erkennen lassen, äusserst elektrisch, leicht löslich in Aether und heissem Weingeiste, schwer in kaltem Weingeiste, nicht in Wasser. Schmelzpunkt 172°, in hoher Temperatur unverändert destillirend. Geringe Verunreinigungen, welche durch die Analyse nicht nachzuweisen waren, erniedrigen den Schmelzpunkt; es wurde beobachtet häufig 165°, einige Male sogar 140°. Die Krystalle mit niederem Schmelzpunkte sind viel leichter löslich in Weingeist und viel kleiner, zuweilen nur unter dem Mikroskope zu erkennen; sie lassen sich durch häufiges Umkrystallisiren in die grösseren Blätter überführen und liefern auch dieselben Derivate wie diese. Das chemische Verhalten des Oxytolidens ist folgendes. Es bleibt in weingeistigem Kali unverändert, löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer nicht krystallisirenden Sulphosäure, deren leicht lösliches Bariumsalz ebenfalls nicht krystallisirt. Reducirende Stoffe (Zinkfeile und Salzsäure, Natriumamalgam, Jodwasserstoffsäure, erhitzter Zinkstaub) sind fast ohne Einwirkung. Brom giebt Substitutionsproducte; ebenso Chlor.

Bromderivate. — Die ätherische Lösung erhitzt sich mit Brom und giebt *Bromoxytoliden* $C_{14}H_9BrO_2$ (ölförmig, nicht näher untersucht) und *Dibromoxytoliden* $C_{14}H_8Br_2O_2$ (gef. 45,9—45,6 C, 2,5—2,5 H, 43,6—43,1—43,7 Br; ber. 45,7 C, 2,2 H, 43,4 Br). Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Weingeiste lange weisse Nadeln, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether und heissem Weingeiste, weniger in kaltem, nicht in Wasser, Schmelzpunkt 121°, völlig unverändert destillirbar, wird nicht zerlegt durch mehrstündiges Erhitzen mit essigsaurem Silber und Weingeist auf 150°. Giebt mit weingeistigem Kali 8 Stunden lang auf 200° und darüber erhitzt alles Brom ab. (Product nicht näher untersucht.) Werden Krystalle des Dibromoxytolidens mit Brom behandelt, so entweichen reichliche Mengen Bromwasserstoff und es entstehen höhere Bromderivate, von denen zwei: $C_{14}H_6Br_4O_2$ (gef. und ber. 60,8 Br) bei 150° schmelzend, und $C_{14}H_5Br_5O_2$ (gef. 62,6; ber. 65,9 Br), bei 206° schmelzend, abgeschieden wurden. — Dieselben Bromsubstitutionsproducte erhält man auch bei Behandlung des Oxytolidens oder Dibromoxytolidens mit Phosphorbromid, wobei also der Sauerstoff des Oxytolidens unangegriffen bleibt.

Chlorderivate. — Durch Behandlung von Oxytoliden mit Phosphorchlorid erhält man je nach der Menge des letzteren und dem Drucke verschiedene Substitutionsproducte: *Chloroxytoliden* $C_{14}H_9ClO_2$ (gef. 47,8 C, 3,7 H, 14,8 Cl; ber. 47,4 C, 3,7 H, 14,5 Cl). Entsteht bei Einwirkung von etwas mehr als 1 Mol. Phosphorchlorid (12 Gr.) in einer Retorte oder im offenen Gefässe, in welchem Falle man selbst überschüssiges Phosphorchlorid anwenden kann, auf 1 Mol. Oxytoliden (10 Gr.). Kleine weisse, glimmerartige rhombische Blättchen in Benzol, Aether, Eisessig und heissem Weingeiste leicht löslich; Schmelzpunkt 57—58°. — *Trichloroxytoliden* $C_{14}H_7Cl_3O_2$ (gef. 33,9 Cl; ber. 33,9 Cl) entsteht aus Chloroxytoliden durch Behandlung mit dem doppelten Gewichte Phosphorchlorid (unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid) in zugeschmolzenen Röhren bei 170° ($4^1/_2$ Stunden lang) Schmelzp. 87°; in Benzol, Aether, heissem Eisessig und heissem Weingeist leicht löslich; voluminöse, zu Büscheln vereinigte weisse Nadeln. Schmelzpunkt 87°. — *Pentachloroxytoliden* $C_{14}H_5Cl_5O_2$ (gef. 43,4 C, 1,3 H, 45,1—45,7 Cl; ber. 43,9 C, 1,3 H, 46,1 Cl). Entsteht aus dem Vorigen durch Erhitzen mit überschüssigem Phosphorchlorid (unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid) in Röhren auf 180° (5 Stunden lang). In Benzol und heissem Eisessig, in Aether schwer und noch weniger in heissem Weingeiste löslich; verfilzte und büschelförmig vereinigte, haarfeine lange Nadeln; Schmelzpunkt 187—190°. Auch durch Phosphor*chlorid* wird also der Sauerstoff des Phosphoroxychlorids nicht weggenommen. Aus allen Chlorderivaten wird durch Natriumamalgam das Oxytoliden regenerirt.

Was die Entstehung des Oxytolidens aus dem Toluylen betrifft, so scheint der Wasser- und Alkoholgehalt des als Lösungsmittel angewandten Aethers eine Hauptrolle zu spielen:

$$C_{14}H_{12} + H_2O + 6\,Br = C_{14}H_{10}O_2 + 6\,HBr.$$

Auf das Oxytoliden wirkt dann das Brom sogleich substituirend ein.

Ueber die Constitution des Körpers kann man sich verschiedene Vorstellungen machen; entweder kann man sich den Sauerstoff mit dem Methylkohlenstoff verbunden denken (I), oder ihn als in der Phenylgruppe enthalten (II), oder ihn endlich als sowohl der Phenyl- wie der Methylgruppe gehörend (III) annehmen:

$$\begin{array}{cccc} & \text{I} & \text{II} & \text{III} \\ C_6H_5-CH & C_6H_5-CO & C_6H_3O-CH_2 & C_6H_4-O-CH \\ | & | & | & | \\ C_6H_5-CH & C_6H_5-CO & C_6H_3O-CH_2 & C_6H_4-O-CH \\ \text{Toluylen} & & \text{Oxytoliden.} & \end{array}$$

Die Verff. geben der letzteren Anschauungsweise den Vorzug. (*Ann. Chem. Pharm. CLIII. 121.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Abhängigkeit der Krystallform der Alaune von den Lösungsmitteln, aus welchen dieselben krystallisiren; von Ed. Jannettaz. Beudant hat zuerst im Jahre 1818 (*Ann. des Mines*) und später in seinem *Traité élém. de Minéral. (1830)* darauf aufmerksam gemacht, dass bei Alaunkrystallen, welche sich aus einer Lösung in Salzsäure gebildet haben, hemiedrische Flächen, namentlich die des Pentagondodekaëders auftreten; Gleiches berichteten später H. Kopp (Einleitung in die Krystallogr. 1849) und neuerlich R. Weber (*C.-Bl. 1860. 591*). — Der Verf. hat behufs genauerer Feststellung der hier mitwirkenden Umstände eine Reihe von Versuchen ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt.

Die chemische Zusammensetzung der aus der salzsauren Lösung sich abscheidenden Krystalle bleibt für den Kali- und Ammoniakalaun im Ganzen ungeändert. Der Kalialaun hält eine geringe Menge Salzsäure zurück, welche durch Trocknen an der Luft und über Schwefelsäure nicht vollständig zu entfernen ist. Im Mittel wurden 0,8 p. c. gefunden. Beim Ammoniakalaun dagegen wurden zwischen 3—4 p. c. Chlor gefunden, so dass man auf eine geringe Beimengung von Chloraluminium schliessen muss. — Als man den Kalialaun in siedender concentrirter Salzsäure löste, erhielt man beim Abkühlen ein feines Krystallmehl, welches unter dem Mikroskope vorherrschend oktaëdrische Flächen, sowie Andeutungen der Pentagondodekaëderflächen $^1/_2b^2$ zeigten. Diese Krystalle hatten sich Tags darauf zu kleinen Krystallmassen zusammengesetzt, bei denen Würfelflächen vorherrschten und die unter anderen auch die Flächen des Rhombendodekaëders, des Oktaëders und endlich die des Pentagondodekaëders zeigten. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge gab ziemlich grosse Krystalle mit vorherrschenden Oktaëderflächen und bestimmten Andeutungen von Pentagondodekaëderflächen. — Das Resultat ist auch dasselbe, wenn man Salzsäure anwendet, die mit der gleichen Menge Wasser verdünnt ist. Es ist sogar vortheilhaft diese ver-

dünnte Säure zu nehmen, da die so erhaltenen Krystalle leichter zu conserviren sind. Chromalaun und Eisenalaun werden zersetzt, man erhält schwefelsaures Kali, welches sich zum Theil absetzt und eine dicke Lösung von Chrom- resp. Eisenchlorid und schwefelsaurem Kali. — Jodwasserstoffsäure verhält sich wie Chlorwasserstoffsäure, aber die Krystalle besitzen nur die Flächen des Oktaëders und des Pentagondodekaëders.

Wenn man einen kubischen Alaunkrystall in Salzsäure bringt, so wird er an den Oberflächen angegriffen, es bilden sich allmälig tiefer werdende Furchen von ungleicher Breite, die sich unter zwei, mit den Kanten parallelen Richtungen kreuzen. Der ursprüngliche Krystall scheint in kleine Krystalle zu zerfallen, deren Flächen die Wände der Furchen bilden. Diese Flächen sind genau dieselben, welche die aus salzsaurer Lösung abgeschiedenen Krystalle besitzen. *(Bull. Soc. Chim. [2.] XIII. 3.)*

Vorschrift zu Cochenille-Roth auf 10 Pfd. baumwollenes Garn, von Dr. Theodor Schuchardt. In einer mit kochend heissem Wasser angefüllten Wanne werden 10 Loth Tannin gelöst, und darin das zuvor ausgekochte Garn einige Male umgezogen und über Nacht liegen gelassen. Am anderen Morgen windet man ab und hantirt das Garn eine Stunde lang auf meiner Animalisirungsbeize, welche mit 10 Th. kaltem Wasser gemischt wurde. Hierauf wird gut abgewunden und zwei Stunden auf einer kalten, $2^1/_2$grädigen Lösung von festem Chlorzinn umgezogen, dann gespült und abgewunden. Nun kocht man $3^1/_2$ Pfd. beste gemahlene Cochenille mit 4 Loth Zuckersäure aus, filtrirt durch feinen Kattun, lässt den klaren Auszug bis auf 30° R. erkalten, und färbt darin die präparirte Baumwolle aus, indem man sie 5 bis 6 Stunden unter öfterem Umziehen darin lässt. Von diesem Farbebade hat man nur nöthig, das Garn abzuwinden und im Schatten langsam zu trocknen; will man es jedoch für manche Zwecke waschen, so muss dies auf der Wanne in einem kalten, mit 5 Loth Zuckersäure angesäuerten Wasser geschehen. Alle gebrauchten Bäder (ausser dem Tanninbade) werden für weitere Partieen Garn aufgehoben und nur mit der Hälfte obiger Quantitäten verstärkt, so dass man dieses Roth sehr billig fortfärben kann.

Oben beschriebenes Beizverfahren ist ebenso geeignet zum nachherigen Ausfärben der Baumwolle mit Rothholz oder mit sämmtlichen Anilinfarben. Letztere gehen sehr leicht, feurig und ächt auf, bedürfen auch viel schwächerer Bäder, als für Cochenille-Roth angegeben.

Um z. B. ein volles Pensé zu färben, giebt man auf 10 Pfd Baumwolle 5 Loth Tannin, verdünnt die Animalisirungsbeize mit 20 Th. Wasser und macht das Zinnbad nur 1° stark. Nach diesem Bade wird gut gespült und mit wasserlöslichem Anilinviolet bis zur gewünschten Nüance ausgefärbt.

Das Tannin ist jeder anderen gerbstoffhaltigen Substanz vorzuziehen, weil es die Baumwolle nicht gelblich macht, und daher das aufzusetzende Violet oder Blau nicht abstumpft. *(Vom Verf. mitgeth.)*

Affinage des Goldes durch Chlor; von F. B. Miller in Sidney. Der Verf. schmolz die Goldsilberlegirung in einem mit Boraxlösung getränkten Thontiegel und leitete durch einen im Deckel des Tiegels befestigten Thonpfeifenstiel einen Strom Chlorgas hindurch. Das Silber verwandelte sich schnell in Chlorid, welches sich schliesslich, nachdem das Gold schon fest geworden war, giessen liess. Der zähflüssige Borax blieb im Tiegel zurück. Während der Operation wurde von Zeit zu Zeit mittels eines Thonpfeifenstiels eine Probe herausgenommen und probirt. Der langsame und feuchte Chlorstrom, wenn frei von Luft, bewirkte kein Spratzen, sondern wurde schnell vom Silber aufgenommen. Die Dichtigkeit des Apparates, sowie der gehörige Druck wurden in der Flüssigkeitssäule, die in dem 7′ langen Sicherheitsrohre des Entwickelungsballons aufstieg, beobachtet. Die verbrauchte Chlormenge betrug etwa das Doppelte von der in Chlorsilber gebundenen. Die Flüchtigkeit des Chlorsilbers erwies sich bei einem directen Versuche = 0. Die Affinage des Goldes gelingt auf diesem Wege gleich gut, wie gross auch der Silbergehalt sein mag. Sie wurde in den besten und meisten Fällen auf 0,995 gebracht. Als das Chlorsilber zwischen Eisenplatten reducirt wurde, beobachtete man bei der nachherigen Lösung in Salpetersäure stets Gold nicht in Form von Kugeln, sondern einer schwarzen Masse. Um diesen Goldgehalt dem Chlorsilber zu entziehen, wurde dasselbe geschmolzen und ein wenig Pottasche aufgepudert, um etwas Silber zu reduciren. Letzteres, indem es durch die geschmolzene Masse durchsank, entzog dem Chlorgolde das Chlor und legirte sich mit dem reducirten Golde. Die abgegossene Chlorsilberflüssigkeit war völlig goldfrei, aber an dem Regulus des Silbergoldes blieb eine schwammige Masse hängen, die wahrscheinlich Silberchlorür war. Durch nochmaliges Schmelzen mit etwas Soda erhielt man einen normalen Silbergoldregulus, der 50 p. c. von jedem Metalle enthielt. *(Journ. Chem. Soc. VI. 506.)*

Neues Verfahren zur Reinigung des Roheisens von Silicium; von I. Palmer Budd. Gewöhnlich nimmt man an, dass das weisse Roheisen in den Raffinirherden entkohlt und von Schwefel und Phosphor befreit wird. Nach Crace-Calvert und R. Johnson, sowie Percy enthält indess jedes Roheisen eine beträchtliche Menge (1—6 p. c.) Silicium, welches dasselbe zur Verwendung im Giessereibetriebe geeignet macht. Nach seiner Beseitigung wird das Roheisen strengflüssig, während ihm beinah sein ganzer Kohlengehalt geblieben ist. Das Silicium schützt

selbst wenn es nur in sehr geringen Mengen zugegen ist, den Kohlenstoff vor der Verbrennung. Der Feinungsprocess dürfte demnach anstatt Entkohlungsprocess besser Entkieselungsprocess genannt werden. Zur Vollendung desselben bringt der Verf. vor dem Stichloch des Hohofens eine Reihe von eisernen Gussformen an, welche den bisher bei Feineisenfeuern angewendeten sehr ähnlich sind. Jede dieser Formen enthält 60 Pfund von einem aus gemahlenem Hämatit und Wasser dargestellten halbflüssigen Brei, welcher über Boden und Seitenwände gleichmässig verbreitet und dort angetrocknet ist. Die Formen sind $3^1/_2$—4" hoch mit Roheisen gefüllt. Das Metall kocht stark auf und zeigt an seiner Oberfläche Flammen von eigenthümlich weisser Farbe, welche nach des Verf. Annahme von einer Verbrennung des Siliciums auf Kosten des aus dem Hämatit frei gewordenen Sauerstoffes herrühren. Der Siliciumgehalt des weissen Roheisens wird hierdurch von 1 p. c. auf 0,2—0,3 vermindert. Es entsteht hierbei eine Silicium, Phosphor und Schwefel enthaltende Schlacke; der Kohlenstoff wird kaum entfernt. Das Product sieht ganz wie gefeintes Roheisen aus. Es wird hierauf gepuddelt. — Nach einem anderen Verfahren setzt der Verf. dem zum Füttern der Güsse verwendeten Hämatit $^2/_5$ oder $^1/_2$ Vol. Natronsalpeter zu, wodurch ein starkes Aufkochen erzielt wird. Die Schlacke scheidet sich vollständiger ab und bildet auf dem Eisen eine nach dem Erkalten leicht abzuwerfende Rinde. *(Engineer 1869. 224)*

Für die Bestimmung der atmosphärischen Kohlensäure giebt Fr. Schulze ein neues Verfahren an. Er saugt mittels eines Brunner'schen (Arendt'schen) Aspirators 20 Liter Luft durch einen kleinen, besonders zu diesem Zwecke construirten Apparat: Auf einen gewöhnlichen Varrentrapp-Will'schen Stickstoffapparat wird an der Seite, welche bei Stickstoffbestimmungen dem Verbrennungsrohre zugekehrt ist, mittels durchbohrten Kautschuks ein gewöhnliches Chlorcalciumrohr aufgesetzt, welches sich nach unten zu einer Kugel erweitert; diese, sowie das Rohr, werden mit hanfkorngrossen Quarzsteinchen gefüllt, und nachdem man auf die obere Oeffnung wiederum einen von einem Glasrohre durchbohrten Kautschukkork aufgesetzt, wird ersteres mit dem Aspirator in Verbindung gesetzt, nachdem man zuvor in den Stickstoffapparat etwa 8 C.-C. einer titrirten Barytlösung gebracht. Nach Beendigung des Versuchs wird die Flüssigkeit aus dem Apparate in ein anderes Gefäss (Becherglas oder Flasche) übergespült, wobei man das Chlorcalciumrohr so lange mit kochendem Wasser nachspült, bis jede Spur einer alkalischen Reaction verschwunden. Die Barytlösung wird mit Oxalsäure zurücktitrirt. Bei Versuchen, welche Verf. mittels dieser Methode anstellte, zeigte sich zur Evidenz die Abhängigkeit des Kohlensäuregehaltes der Luft von der Witterung, namentlich von der Windrichtung. Verf. controlirte seine Methode in der Weise, dass er gewogene Mengen von Oxalsäure verbrannte und die hierbei entwickelte Kohlensäure in dem eben beschriebenen Apparate auffing. Die Resultate waren befriedigend. *(Landwirthschaftl. Versuchsstationen 1868.)*

Ueber die Bereitung der Butter; von E. H. v. Baumhauer. Die meisten Landwirthe glauben, dass die Butter sich durch das Schlagen nur dann abscheidet, wenn die Milch sauer ist; der Chemiker dagegen weiss, dass auch süsse Milch beim Schlagen Butter giebt, nimmt aber an, dass während dieses starken Schüttelns mit Luft die Milch sauer wird und dass die gebildete Milchsäure die membranösen Hüllen der Milchkügelchen auflöst, deren in Freiheit gesetzter Inhalt sich dann zu Buttermasse vereinigen kann. Diese Ansicht ist indess nach des Verf.'s Versuchen unrichtig. Er nahm Milch, welche Morgens 4 Uhr auf einer Weide mit der Vorsicht gemolken war, dass sie in dem Eimer möglichst wenig Schaum bildete. Diese wurde unter Vermeidung jeder Erschütterung ins Labortorium geschafft. Sie reagirte in den ersten Secunden ihres Contactes mit dem Reagenspapier neutral; später trat saure Reaction ein. (Milch wird, wenn sie in dünnen Schichten mit Luft in Berührung kommt, sehr bald sauer, deshalb kann nur die erste Wirkung auf das Reagenspapier über die Reaction der Milch zuverlässigen Aufschluss geben. In der nicht genügenden Beachtung dieses Umstandes mögen vielleicht die Abweichungen in den Angaben verschiedener Beobachter begründet sein.) Es wurden Flaschen, welche zwei Liter fassten, je mit einem Liter Milch beschickt. In die eine Flasche goss man einige Tropfen Milchsäure, eine zweite erhielt keinen Zusatz, eine dritte wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Kali versetzt, so dass sie schwach alkalisch reagirte (doch hatte sich diese nach kurzer Zeit zur sauren Reaction umgewandelt und unmittelbar nach dem Butterschlagen war sie neutral geworden); eine vierte Flasche wurde mit bedeutend mehr kohlensaurem Kali versetzt, so dass sie nach dem Buttern noch alkalisch reagirte. Temperatur der Milch 21° C. Die Flaschen wurden gleichzeitig von vier Männern eine Minute lang kräftig geschüttelt und dann hingestellt. An den Wandungen sämmtlicher Flaschen zeigten sich körnige warzenförmige Absätze, welche unter dem Mikroskope wie grosse Fetttropfen, von ovalen oder unregelmässigen, gewöhnlich maulbeerförmigen Umrissen erschienen und sich zwischen 2 Glasplatten zerdrücken liessen. Nach abermaligem minutenlangen Schütteln hatten sich die körnigen Absätze in allen vier Flaschen gleichmässig vergrössert und so bei jedesmaliger neuen Wiederholung. Nach dem 10. (1 Minute langen) Schütteln waren die Granulationen ziemlich umfangreich geworden und nach der 18. Minute zeigten sich in jeder Flasche kleine gelbe Buttermassen von Erbsengrösse. Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigte die Butter ganz dasselbe Ansehen, wie die nach dem ersten Schütteln. Dieser Versuch beweist, dass von einer Auflösung der Hüllen der Fettkügelchen durch die entstandene Milchsäure nicht die Rede sein kann. Auch wird hierdurch die nur auf

sehr schwache Beweise sich stützende Annahme der Existenz dieser membranösen Hüllen ziemlich erschüttert.

Des Verf.'s Ansicht über den Process des Butterschlagens ist folgende: Durch die heftige Bewegung stossen die Milchkügelchen kräftig auf einander, und verschmelzen bei geeigneter Temperatur zu den maulbeerförmigen Klümpchen, aus denen die gelbe Butter besteht. Ist die Milch zu kalt, so erhält man nach Stunden langem Buttern, wie hinlänglich bekannt, keine Butter; deshalb pflegt man warmes Wasser zuzusetzen. Ist dagegen die Milch zu warm (in welchem Falle die Butter, wie die Landleute sagen, *verbrennt*), so bilden sich kleine Körner, ohne dass sich dieselben zu Klümpchen zusammenballen, und man erhält eine weisse, undurchsichtige, sehr weiche Masse, die in der Kälte zwar härter, aber nicht gelb und durchscheinend wird Dies kommt daher, dass die Fettsubstanz durch die Wärme geschmolzen ist, die Tröpfchen vereinigen sich zu Tropfen, aber nicht zu Klumpen, weil unter derartigen Umständen durch das Butterschlagen eine Emulsion erzeugt wird. Die Temperatur, bei welcher man gute und schöne Butter erhält, liegt innerhalb sehr enger Grenzen. Wiederholte Versuche haben ergeben, dass sie zwischen 20 und 22° C. zu suchen ist. „Wenn der Butterfabrikant anstatt heisses oder kaltes Wasser aufs Gerathewohl zuzusetzen, beim Buttern stets diese Temperatur beobachtete, so würde er sich viel Verdruss ersparen."

Diese Mittheilungen, welche vom Verf. zum ersten Male vor etwa 10 Jahren veröffentlicht worden sind, finden sich neuerlich wiederholt abgedruckt in der unten erwähnten Quelle. Die Theorie des Butterns, wie sie hier gegeben, stimmt mit der von Knapp, gelegentlich einer Discussion über das Verfahren von Mège-Mouriès *(C.-Bl. 1864. 859.)* im Jahre 1869 im Polyt. Journal veröffentlichten überein. Knapp bemerkt hierzu, dass in den ihm seinerzeit zu Gebote stehenden Quellen über die Baumhauer'schen Arbeiten gerade dieser Theil derselben, welcher das Buttern betrifft, unberücksichtigt geblieben sei. *(Polyt. Journ. CXLV. 181.)*

Verhalten der Schwefelmetalle gegen Cyankalium, von H. C. Hahn. Vom Cyankalium wird nicht blos Schwefelkupfer gelöst, sondern auch leicht Schwefelgold und Schwefelsilber, und bei längerer Digestion mit starker Cyankaliumlösung auch Schwefelzink und Schwefeleisen.

Die Lösung von reinem gefällten *Schwefelkupfer* in cyansaures Kali enthaltendem Cyankalium gab mit Einfach-Schwefelnatrium selbst in grossem Ueberschusse keinen Niederschlag; Nitroprussidnatrium verursachte violette Färbung; Salzsäure fällte das gelöste Schwefelkupfer wieder aus und im Filtrate konnte mit Eisenchlorid kein Rhodan nachgewiesen werden, es entstand jedoch eine purpurrothe Färbung, als die kupferhaltige Lösung nach dem Kochen mit Salzsäure angesäuert wurde. Zu einer solchen Lösung gesetzter Schwefel blieb in der Kälte ohne Reaction; bei längerem Kochen wurde jedoch alles Kupfer gefällt und das Filtrat enthielt Mehrfach-Schwefelkalium und Rhodankalium.

Ein Erz, das 4,869 p. m. Silber als *Schwefelsilber* enthielt, wurde drei Tage lang mit starker Cyankaliumlösung digerirt; der ausgewaschene Rückstand enthielt 0,485 p. m. Silber. Eine andere Probe, welche mit einer gleich starken Lösung gekocht und filtrirt wurde, hinterliess einen Rückstand mit nur 0,377 p. m. Ag. — Eine Lösung von reinem Schwefelsilber in Cyankalium gab nur mit einem grossen Ueberschusse von Einfach-Schwefelnatrium einen schwarzen Niederschlag, wurde durch Nitroprussidnatrium violet gefärbt; Salzsäure schlug das Schwefelsilber nieder und das Filtrat bräunte sich nach Zusatz von Eisenchlorid langsam unter Bildung von Eisencyanürcyanid. Wurde eine solche Lösung nach dem Kochen mit Salzsäure angesäuert, so gab das Filtrat mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung. Eine ebensolche Lösung schied nach Zusatz von Schwefel schon in der Kälte Schwefelsilber ab; nach längerem Kochen war die Lösung silberfrei und enthielt kein Mehrfach-Schwefelkalium oder Rhodankalium.

Gefälltes *Schwefelzink* löste sich bei zwölfstündiger Digestion in Cyankaliumlösung Die Lösung reagirte auf Nitroprussidnatrium Wurde sie mit Schwefel gekocht und das Filtrat angesäuert, so liess sich Mehrfach-Schwefelkalium und Rhodankalium, aber kein Zink nachweisen.

Die Lösung von *Eisensulphür* in Cyankalium reagirte auf Schwefelalkali; die mit Salzsäure zersetzte Lösung gab mit Eisenchlorid einen Niederschlag von Eisencyanürcyanid, ebenso nach dem Kochen und Ansäuern mit Salzsäure.

Sowohl Rose als Fresenius geben an, dass man das Silber vom Kupfer scheiden könne, wenn man die Lösung in *überschüssigem* Cyankalium mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali versetze, wodurch das Schwefelsilber gefällt werde, während das Schwefelkupfer in Lösung bleibe. Kommt man dieser Vorschrift genau nach, so wird alles Silber mit dem Kupfer in Lösung bleiben und nur etwa vorhandenes Quecksilber etc. gefällt werden. — Die Löslichkeit des Schwefelgoldes in Cyankalium hat bereits praktische Verwerthung gefunden Der Besitzer der Union-Grube, v. Mühle in Amador county, Californien, behandelt die concentrirten Kiese, welche für 200—6000 Doll. Gold per Ton enthalten, mit Quecksilber und einer starken Cyankaliumlösung, und bringt 23 p. c. des Gesammtgoldgehalts mehr aus, als vorher durch gewöhnliche Amalgamation. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 66.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 16. **Chemisches Central-Blatt.** 20. April 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Pfaundler und Platter hatten durch Mischung gefunden, dass die *Wärmecapacität des Wassers* in der Nähe des Maximums seiner Dichtigkeit eine sehr wechselnde ist; sie schwankte zwischen 1,25° und 6,75° um nahezu 20 p. c. Hirn hat die Versuche nach einer anderen Methode wiederholt, bei welcher dem Wasser durch ein Thermometer eine bestimmte Wärmemenge zugeführt wurde, und gefunden, dass die Wärmecapacitäten des Wassers zwischen 0 und 16° zwar langsam wachsen und schneller als nach Regnault für höhere Temperaturen, aber nicht in dem von Pfaundler und Platter angegebenen Grade. Um diese Abweichungen zu erklären, fragt Verf., ob ein und dieselbe Masse Wasser, der man auf verschiedene Weise dieselbe Menge Wärme zuführt, nicht gleichwohl, je nach der Art, wie man die Wärme zuführt, verschiedene Temperaturen annehmen könne. Indem Verf. an die schon von Graham gemachte, von ihm bestätigte Beobachtung erinnert, dass nämlich verdünnte Schwefelsäure bei ihrer Verbindung mit Natron oder Kali um so weniger Wärme abgebe, je früher die Verdünnung stattfand, spricht er darüber Zweifel aus, dass bei Mischungsversuchen die augenblickliche Temperatur auch die finale Ausgleichungstemperatur sei. *(C. r. LXX 592.)*

* Berthelot und Richard, Die *Spectren* einiger *zusammengesetzter Körper* in Gasgemischen, welche sich im Gleichgewichte befinden. *(Bull. soc. chim.* [2.] *XIII. 109.)*

* Rosenstiehl findet in der *osmotischen Kraft* ein Analoges der elastischen Kraft der Dämpfe; wie bei der Ausdehnung der Gase wird auch bei der Endosmose eine bestimmte Menge Wärme in mechanische Arbeit verwandelt. *(C. r. LXX. 617.)*

Theoretische Erörterung über die *Zeit, in welcher Salz* von Salzlösung verschiedener Concentration *gelöst* wird. *(Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. XVIII. 84.)* — Kenngott, A., Ueber den Isomorphismus verschieden zusammengesetzter Körper. *(J. pr. Chem.* [2.] *I. 77.)*

Der *Sulphomethylaldehyd*, (CHS)n, den Aimé Girard durch Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelkohlenstoff, Husemann durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf Methylenjodür, Hofmann *(C.-Bl. 1869. 290)* noch auf verschiedene andere Weisen erhalten hat, giebt nach Girard auf Zusatz von Sublimatlösung zu seiner heissen alkoholischen Lösung seidenglänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol wenig lösliche Nadeln, welche, gleichgültig welcher Bestandtheil im Ueberschusse ist, der Formel $C_{12}H_{12}S_{12},4HgCl$ entsprechen (gef. 8,3—9,0 p. c. C, 1,5—1,9 H, 23,2—23,8 S, 48,3—48,8 Hg, 17,3—17,5 Cl; ber. 8,8 C, 1,4 H, 23,5 S, 48,9 Hg, 17,3 Cl). Salpetersaures Silber giebt mit der kalten alkoholischen Lösung

sehr schwache Beweise sich stützende Annahme der Existenz dieser membranösen Hüllen ziemlich erschüttert.

Des Verf.'s Ansicht über den Process des Butterschlagens ist folgende: Durch die heftige Bewegung stossen die Milchkügelchen kräftig auf einander, und verschmelzen bei geeigneter Temperatur zu den maulbeerförmigen Klümpchen, aus denen die gelbe Butter besteht. Ist die Milch zu kalt, so erhält man nach Stunden langem Buttern, wie hinlänglich bekannt, keine Butter; deshalb pflegt man warmes Wasser zuzusetzen. Ist dagegen die Milch zu warm (in welchem Falle die Butter, wie die Landleute sagen, *verbrennt*), so bilden sich kleine Körner, ohne dass sich dieselben zu Klümpchen zusammenballen, und man erhält eine weisse, undurchsichtige, sehr weiche Masse, die in der Kälte zwar härter, aber nicht gelb und durchscheinend wird. Dies kommt daher, dass die Fettsubstanz durch die Wärme geschmolzen ist, die Tröpfchen vereinigen sich zu Tropfen, aber nicht zu Klumpen, weil unter derartigen Umständen durch das Butterschlagen eine Emulsion erzeugt wird. Die Temperatur, bei welcher man gute und schöne Butter erhält, liegt innerhalb sehr enger Grenzen. Wiederholte Versuche haben ergeben, dass sie zwischen 20 und 22° C. zu suchen ist. „Wenn der Butterfabrikant anstatt heisses oder kaltes Wasser aufs Gerathewohl zuzusetzen, beim Buttern stets diese Temperatur beobachtete, so würde er sich viel Verdruss ersparen.“

Diese Mittheilungen, welche vom Verf. zum ersten Male vor etwa 10 Jahren veröffentlicht worden sind, finden sich neuerlich wiederholt abgedruckt in der unten erwähnten Quelle. Die Theorie des Butterns, wie sie hier gegeben, stimmt mit der von Knapp, gelegentlich einer Discussion über das Verfahren von Mège-Mouriès *(C.-Bl. 1864. 859.)* im Jahre 1869 im Polyt. Journal veröffentlichten überein. Knapp bemerkt hierzu, dass in den ihm seinerzeit zu Gebote stehenden Quellen über die Baumhauer'schen Arbeiten gerade dieser Theil derselben, welcher das Buttern betrifft, unberücksichtigt geblieben sei. *(Polyt. Journ. CXLV. 181.)*

Verhalten der Schwefelmetalle gegen Cyankalium, von H. C. Hahn. Vom Cyankalium wird nicht blos Schwefelkupfer gelöst, sondern auch leicht Schwefelgold und Schwefelsilber, und bei längerer Digestion mit starker Cyankaliumlösung auch Schwefelzink und Schwefeleisen.

Die Lösung von reinem gefällten *Schwefelkupfer* in cyansaures Kali enthaltendem Cyankalium gab mit Einfach-Schwefelnatrium selbst in grossem Ueberschusse keinen Niederschlag; Nitroprussidnatrium verursachte violette Färbung; Salzsäure fällte das gelöste Schwefelkupfer wieder aus und im Filtrate konnte mit Eisenchlorid kein Rhodan nachgewiesen werden, es entstand jedoch eine purpurrothe Färbung, als die kupferhaltige Lösung nach dem Kochen mit Salzsäure angesäuert wurde. Zu einer solchen Lösung gesetzter Schwefel blieb in der Kälte ohne Reaction; bei längerem Kochen wurde jedoch alles Kupfer gefällt und das Filtrat enthielt Mehrfach-Schwefelkalium und Rhodankalium.

Ein Erz, das 4,869 p. m. Silber als *Schwefelsilber* enthielt, wurde drei Tage lang mit starker Cyankaliumlösung digerirt; der ausgewaschene Rückstand enthielt 0,485 p. m. Silber. Eine andere Probe, welche mit einer gleich starken Lösung gekocht und filtrirt wurde, hinterliess einen Rückstand mit nur 0,377 p. m. Ag. — Eine Lösung von reinem Schwefelsilber in Cyankalium gab nur mit einem grossen Ueberschusse von Einfach-Schwefelnatrium einen schwarzen Niederschlag, wurde durch Nitroprussidnatrium violet gefärbt; Salzsäure schlug das Schwefelsilber nieder und das Filtrat bräunte sich nach Zusatz von Eisenchlorid langsam unter Bildung von Eisencyanürcyanid. Wurde eine solche Lösung nach dem Kochen mit Salzsäure angesäuert, so gab das Filtrat mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung. Eine ebensolche Lösung schied nach Zusatz von Schwefel schon in der Kälte Schwefelsilber ab; nach längerem Kochen war die Lösung silberfrei und enthielt kein Mehrfach-Schwefelkalium oder Rhodankalium.

Gefälltes *Schwefelzink* löste sich bei zwölfstündiger Digestion in Cyankaliumlösung. Die Lösung reagirte auf Nitroprussidnatrium. Wurde sie mit Schwefel gekocht und das Filtrat angesäuert, so liess sich Mehrfach-Schwefelkalium und Rhodankalium, aber kein Zink nachweisen.

Die Lösung von *Eisensulphür* in Cyankalium reagirte auf Schwefelalkali; die mit Salzsäure zersetzte Lösung gab mit Eisenchlorid einen Niederschlag von Eisencyanürcyanid, ebenso nach dem Kochen und Ansäuern mit Salzsäure.

Sowohl Rose als Fresenius geben an, dass man das Silber vom Kupfer scheiden könne, wenn man die Lösung in *überschüssigem* Cyankalium mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali versetze, wodurch das Schwefelsilber gefällt werde, während das Schwefelkupfer in Lösung bleibe. Kommt man dieser Vorschrift genau nach, so wird alles Silber mit dem Kupfer in Lösung bleiben und nur etwa vorhandenes Quecksilber etc. gefällt werden. — Die Löslichkeit des Schwefelgoldes in Cyankalium hat bereits praktische Verwerthung gefunden. Der Besitzer der Union-Grube, v. Mühle in Amador county, Californien, behandelt die concentrirten Kiese, welche für 200—6000 Doll. Gold per Ton enthalten, mit Quecksilber und einer starken Cyankaliumlösung, und bringt 23 p. c. des Gesammtgoldgehalts mehr aus, als vorher durch gewöhnliche Amalgamation. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 66.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 16. **Chemisches Central-Blatt.** 20. April 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Pfaundler und Platter hatten durch Mischung gefunden, dass die *Wärmecapacität des Wassers* in der Nähe des Maximums seiner Dichtigkeit eine sehr wechselnde ist; sie schwankte zwischen 1,25° und 6,75° um nahezu 20 p. c. Hirn hat die Versuche nach einer anderen Methode wiederholt, bei welcher dem Wasser durch ein Thermometer eine bestimmte Wärmemenge zugeführt wurde, und gefunden, dass die Wärmecapacitäten des Wassers zwischen 0 und 16° zwar langsam wachsen und schneller als nach Regnault für höhere Temperaturen, aber nicht in dem von Pfaundler und Platter angegebenen Grade. Um diese Abweichungen zu erklären, fragt Verf., ob ein und dieselbe Masse Wasser, der man auf verschiedene Weise dieselbe Menge Wärme zuführt, nicht gleichwohl, je nach der Art, wie man die Wärme zuführt, verschiedene Temperaturen annehmen könne. Indem Verf. an die schon von Graham gemachte, von ihm bestätigte Beobachtung erinnert, dass nämlich verdünnte Schwefelsäure bei ihrer Verbindung mit Natron oder Kali um so weniger Wärme abgebe, je früher die Verdünnung stattfand, spricht er darüber Zweifel aus, dass bei Mischungsversuchen die augenblickliche Temperatur auch die finale Ausgleichungstemperatur sei. *(C. r. LXX 592.)*

* Berthelot und Richard, Die *Spectren* einiger *zusammengesetzter Körper* in Gasgemischen, welche sich im Gleichgewichte befinden. *(Bull. soc. chim. [2.] XIII. 109.)*

* Rosenstiehl findet in der *osmotischen Kraft* ein Analoges der elastischen Kraft der Dämpfe; wie bei der Ausdehnung der Gase wird auch bei der Endosmose eine bestimmte Menge Wärme in mechanische Arbeit verwandelt. *(C. r. LXX. 617.)*

Theoretische Erörterung über die *Zeit, in welcher Salz* von Salzlösung verschiedener Concentration *gelöst* wird. *(Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. XVIII. 84.)* — Kenngott, A., Ueber den Isomorphismus verschieden zusammengesetzter Körper. *(J. pr. Chem. [2.] I. 77.)*

Der *Sulphomethylaldehyd*, (CHS)n, den Aimé Girard durch Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelkohlenstoff, Husemann durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf Methylenjodür, Hofmann *(C.-Bl. 1869. 290)* noch auf verschiedene andere Weisen erhalten hat, giebt nach Girard auf Zusatz von Sublimatlösung zu seiner heissen alkoholischen Lösung seidenglänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol wenig lösliche Nadeln, welche, gleichgültig welcher Bestandtheil im Ueberschusse ist, der Formel $C_{12}H_{12}S_{12},4HgCl$ entsprechen (gef. 8,3—9,0 p. c. C, 1,5—1,9 H, 23,2—23,8 S, 48,3—48,8 Hg, 17,3—17,5 Cl; ber. 8,8 C, 1,4 H. 23,5 S, 48,9 Hg, 17,3 Cl). Salpetersaures Silber giebt mit der kalten alkoholischen Lösung

einen weissen käsigen Niederschlag mit wechselndem Silbergehalte, wahrscheinlich ein Gemenge; nach dem Waschen mit Alkohol krystallisiren aus heissem Wasser dicke rhomboidale Tafeln, $C_6H_6S_6,AgONO_5 + 4HO$ (gef. 5,5 HO; in der bei 100° getrockneten Substanz gef. 11,2—11,6 p. c. C, 2,0—2,3 H, 30,5—31,2 S, 34,4—35,0 Ag, 4,1 und 4,2 N; ber. 11,6 C, 1,9 H, 31,1 S, 35,0 Ag, 4,5 N). Aus heissem Wasser, das überschüssigen Silbersalpeter enthielt, schied sich eine Verbindung aus, die nach dem Waschen mit Alkohol $C_{12}H_{12}S_{12}, 4AgONO_5 + 3HO$ entsprach (gef. 2,7 p. c. HO; in der getrockneten Verbindung gef. 7,61 und 7,74 p. c. C, 1,36 und 1,57 H, 19,80—20,00 S, 44,40—45,2 Ag; ber. 7,53 C, 1,25 H, 20,08 S, 45,18 Ag). Platinchlorid giebt mit der alkoholischen Lösung unter Reduction eines Drittels des Platinchlorids einen gelben krystallinischen Niederschlag, der sich beim Umkrystallisiren in glänzenden goldgelben Nadeln, $C_{12}H_{12}S_{12}.2PtCl + 2(C_{12}H_{12}S_{12})4PtCl_2$ (gef. 11,4 — 12,1 p. c. C, 2,1 — 2,3 H, 33,1 — 33,4 S, 32,6 — 33,7 Pt, 19,3 — 20,5 Cl; ber. 12,2 C, 2,0 H, 32,5 S, 33,3 Pt, 20,0 Cl) abschied. Wie sich der Sulphomethylaldehyd aus Dioxymethylen darstellen lässt (Hofmann), so lässt er sich umgekehrt in dieses verwandeln, wenn man ihn mit einem Gemenge von schwefelsaurem oder borsaurem Silber und gelöschtem Kalke im geschlossenen Gefässe auf 170° erhitzt; das Dioxymethylen liess sich in Hexamethylamin, $C_{12}H_{12}N_4$, überführen. Nach diesen Befunden ertheilt Verf. dem *Disulphomethylen* vorläufig die Formel $C_4H_4S_4$. Neben diesem entstehen bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf Schwefelkohlenstoff noch zwei andere schwefelhaltige Körper. *(C. r. LXX. 625.)*

* F. O. Pazschke hat, übereinstimmend mit der Theorie von Kolbe *(C.-Bl. 1869. 341)* gefunden, dass das *Dichlorhydrin* aus Epichlorhydrin mit dem direct aus Glycerin dargestellten Dichlorhydrin identisch ist. (Gleicher Siedep., gleiche Dichte, gleiche Löslichkeit.) Beim Kochen mit neutralem schwefligsauren Natron gab das Epichlorhydrin, C_3H_5ClO, nicht eine Monosulphosäure, sondern die *Disulphoglycerinsäure* von Schäuffelen *(C.-Bl. 1868. 427)*. Dieselbe Säure entsteht auch, wenn man die Chlormethyloisäthionsäure von Darmstädter *(C.-Bl. 1869. 511)* mit neutralem schwefligsauren Salze kocht. Mit Cyankalium giebt das Epichlorhydrin *Epicyanhydrin*, welches durch Erhitzen mit Barythydrat oder Schwefelsäure in die entsprechende Monocarbonsäure verwandelt wird. Auch mit Rhodanwasserstoffsäure vereinigt sich das Epichlorhydrin zu einer krystallisirenden Verbindung. *(J. pr. Ch. [2.] I. 82.)* — Das *Tribromhydrin* ist nach L. Henry *mit dem Tribromallyl* nicht blos isomer, sondern *identisch*. Verf. liess Phosphorbromid auf ganz reines Dibromhydrin einwirken, zersetzte das Phosphoroxybromür mit Wasser, wusch mit Sodalösung, trocknete mit Chlorcalcium und destillirte die sehr schwere braunrothe Flüssigkeit. Die Substanz schwärzte sich dabei unter Entwickelung von viel Bromwasserstoff (jedenfalls durch Zersetzung der Bromphosphorsäureäther des Glycerins) und ging bei (210—)218—221° über; das fast farblose Destillat wurde wieder gewaschen und destillirte unzersetzt bei 219—221° (gef. 85,16 und 85,13 p. c. Br, ber. nach $C_3H_5Br_3$ 85,40 Br). Neutrale farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem ätherischen Geruche; Dichte bei 10° 2,407; erstarrt in der Kälte zu feinen gestreckten Nadeln, die bei 16—17° schmelzen; wie das Tribromallyl kann das Tribromhydrin lange Zeit unter 16° flüssig bleiben, erstarrt aber, wenn man einen Krystall von Tribromhydrin oder Tribromallyl hineinwirft. Von Kalihydrat werden beide Substanzen in derselben Weise und zu denselben Producten zersetzt; bei 140—150° findet lebhafte Reaction statt und das ölige, grösstentheils bei 145° siedende Destillat (mit 71,40 p. c. Br) scheint ein Gemisch von Epibromhydrin $(C_3H_5)BrO$ (Siedep. 138—140°, 58,39 p. c. Br), und Epidibromhydrin, $C_3H_5Br_2$ (Siedep. 150—152°, 80,00 p. c. Br) zu sein. Berthelot hatte neben seinem Tribromhydrin (Siedep. 180°) eine bei 210° siedende Substanz erhalten, die er für ein Hydrat des Tribromhydrins hielt. — Das *Tribromhydrin* wurde nach Berthelot durch Einwirkung von Phosphorbromür auf Glycerin erhalten; 1600 Grm. Tribromür und 1500 Glycerin gaben 800 rohes Dibromhydrin. Bei der Rectification desselben wurden ungefähr 30 Grm. Allylbromür (Siedep. 70°) isolirt, das ohne Zweifel durch Zersetzung von etwas Tribromhydrin in der Hitze entstanden war. *(C. r. LXX. 638; Ber. ch. Ges. III. 298.)*

Rommier befreite bei 170 — 225° siedendes *Steinkohlentheeröl* durch Schütteln mit heissem Schwefelsäuremonohydrat vom Naphtalin und behandelte die Destillate mit rauchender Salpetersäure, wodurch er zwei leicht aus Alkohol krystallisirende Verbindungen abschied, Dinitrocumol [Dinitromesitylen, Fittig, *Ztschr. Ch.* [2.] *V. 509*] und Dinitrocymol. *(C. r. LXVIII. 1482.)* Wird die schwefelsaure Lösung des bei 130—220° siedenden Oels nach theilweiser Sättigung mit Natron destillirt, so verkohlt sie allmälig und es geht neben viel schwefliger Säure saures Wasser und eine auf diesem schwimmende Substanz über, eine Verbindung von Benzolen mit schwefliger Säure nach nahezu gleichen Aequivalenten, die aber durch Waschen mit Natron sehr leicht zersetzt wird. Das so erhaltene Oel siedete bei 130—200° und enthielt nur noch Spuren Naphtalin. Von 12 Liter Oel lösten sich 10 in Schwefelsäure, und diese gaben 2,7 Destillat. Durch 5 Fractionirungen wurden daraus gewonnen 350 C.-C. eines Oels vom Siedepunkte und der Zusammensetzung des *Xylols*, $C_{16}H_{10}$ (Siedep. 139—140°; gef. 90,41 C und 9,59 H, ber. 90,56 C und 9,43 H), 150 C.-C. eines Oels vom Siedepunkte des *Cumols* 165—167° [Cumol siedet bei 151°, Mesitylen bei 163] und der

Zusammensetzung desselben, $C_{18}H_{12}$ (gef. 89,75 C und 10,25 H, ber. 90,00 C und 10,00 H) und 200 C.-C. eines bei 170—200° siedenden Oels mit geringen Mengen Naphtalin. Die Dinitroverbindung des in Schwefelsäure löslichen Xylols schmolz bei 61° (die aus in Schwefelsäure unlöslichem Xylol bei 92°); die Dinitroverbindungen beider „Cumole" schmolzen übereinstimmend bei 86°, besassen aber verschiedene Formen und bildeten sich in verschiedener Weise; das „gewöhnliche Cumol oder *Mesitylen*" wird schon durch sein 4—5faches Gewicht Salpetersäure in die Dinitroverbindung verwandelt, während das in Schwefelsäure lösliche Cumol durch das 20fache Gewicht Salpetersäure nur unvollständig in die Dinitroverbindung übergeführt wird, unter gleichzeitiger Bildung viel flüssiger Substanzen, ohne Zweifel Mononitrokörper. Das Dinitroxylol aus in Schwefelsäure löslichem Xylol gab 48,20 p. c. C, 4,40 H, 15,60 N; das aus in Schwefelsäure unlöslichem X. 48.00 C, 3,98 H, 16,66 N (ber. nach $C_{16}H_8(NO_4)_2$ 48,98 C, 4,08 H, 14,20 N); die entsprechenden Dinitrocumole gaben 51,00 C, 4,80 H, 15,00 N und 51,79 C, 4.78 H, 14,18 N (ber. nach $C_{18}H_{10}(NO_4)_2$ 51,43 C, 4,76 H, 13,33 N). *(C. r. LXX. 641.)* — Ueber die von Rommier dargestellten Dinitroverbindungen bemerkt des Cloizeaux: das bei 92° schmelzende Dinitroxylol gehört dem klinorrhombischen Systeme an (rhomboidale Prismen), das bei 86° schmelzende Dinitromesitylen, seidenglänzende Nadeln, scheint orthorhombisch zu sein. Die in Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffe liefern je zwei verschiedene Dinitroverbindungen: α-Dinitroxylol, dünne, durchsichtige, glänzende, klinorrhombische Prismen, β-Dinitroxylol, leichter löslich in Alkohol, sehr spröde, schwach durchsichtige triklinische Tafeln. Das α-Dinitrocumol bildet kleine zu Drusen angeordnete Blättchen von unbestimmbarer Form; das bei 86° schmelzende β-Dinitrocumol bildet feine, fast undurchsichtige, seidenglänzende Nadeln mit zu abgerundeten Flächen, als dass sie gemessen werden könnten. Von den messbaren Krystallen hat Verf. die Winkel angegeben. *(C. r. LXX. 587.)*

Holz der verschiedensten Art (Buchsbaum, Esche, Weissbuche, Flieder, Hollunder, Korkeiche) liefert nach Sidot beim Verkohlen in Schwefelkohlenstoffdampfe, Holzgeist, Kohlenwasserstoffen bei Rothgluth eine metallisch klingende, an der Oberfläche metallisch glänzende, Wärme und Elektricität gut leitende *Kohle*, mit der man die Kohle in der Bunsen'schen Säule ersetzen könnte, und die ein viel intensiveres Kohlenlicht giebt, als die Gaskohle. Leinen, Hanf, Baumwolle, Papier, Seide gaben ähnliche Resultate. Diese Kohle besitzt eine höhere Dichtigkeit als die Holzkohle und absorbirt Gase nicht merklich; auch durch Erhitzen von Holz in fein gepulverter Kohle erhält man eine Kohle, welche keine Gase absorbirt, aber gut leitet. Beim Behandeln von Holz mit Holzgeistdampf in Rothgluth bedeckt sich die Wand des Porcellanrohrs mit Ctmr. langen silberweissen Kohlenfäden, die aus aneinander gereihten Kügelchen zu bestehen scheinen. *(C. r. LXX. 605.)*

* Ditte, Alf., Eigenschaften der *Jodsäure*. *(C. r. LXX. 621.)* — Nach Champion und Pellet erhält man leicht *Bromwasserstoffsäure*, wenn man Bromdampf (bei 65°) in Paraffin (Schmelzp. 55°) leitet, das auf 185° erhitzt ist; ein mit befeuchteten Glasstücken und Phosphor gefülltes U-Rohr führt die letzten entweichenden Spuren Br in HBr über. Das Brom substituirt einen Theil des Wasserstoffs im Paraffin, während ein anderer als HBr entweicht; das bromirte Paraffin zersetzt sich zuerst bei 180° unter Abgabe des grössten Theils des aufgenommenen Broms; die verkohlte rückständige Masse bestand nach dem Waschen mit Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff in der Siedehitze aus 63,0 C, 5,3 H und 31,6 Br. Die so erhaltene bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure besitzt eine Dichte von 1,78 (= HBr, 2HO), 1 C.-C. enthält 1,46 Grm. HBr. Beim Erhitzen verliert sie Gas und giebt ein bei 126° siedendes Destillat von 1,48 Dichte: HBr, 10HO. Andere Kohlenwasserstoffe können zu demselben Zwecke dienen; das Paraffin verdient aber den Vorzug wegen seiner Geruchlosigkeit, seines hohen Siedepunktes und der regelmässigen Reaction. *(C. r. LXX. 620.)*

A. Valenciennes liess *Kobalt* in einem Magnesiatiegel schmelzen, der in einem Graphittiegel stand. Das Product besass das Ansehen polirten Eisens, war härter als dieses, liess sich aber leicht drehen und gab dabei spiralige Späne. Reines *Mangan*superoxyd gab bei der Reduction mit Kohle in einem Magnesiatiegel einen sehr spröden und sehr harten Regulus, dessen frischer Bruch weiss wie Gusseisen war, an der Luft aber schnell roth anlief. Mit Kupfer giebt das Kobalt bei der Schmelzhitze des Kupfers schmelzende Legirungen, die nach dem Glühen ductil und hämmerbar sind. Von Mangan und Kupfer wurden Legirungen mit 3—20 p. c. Mangan dargestellt; sie waren sämmtlich der Bronze ähnlich und wie diese hart, klingend und leicht schmelzbar; die Legirung mit 15 p. c. Mn ist grau, sehr hart, brüchig, schmilzt wie Bronze und fliesst leicht, scheint an der Luft unveränderlich; die Legirung mit 12 p. c. Mn ist noch spröde, auf der frischen Drehfläche grau, wird aber bald messinggelb, sehr hart. Die Legirungen mit 3—8 p. c. Mn sind ductil und es scheint, dass das Mangan dem Kupfer Geschmeidigkeit giebt; sie liessen sich so dünn auswalzen wie Messing. *(C. r LXX. 607.)*

* Melsens, Die Lebensfähigkeit der Bierhefe. *(C. r. LXX. 629.)* — * Boussingault, Bemerkungen zu den Angaben von Melsens *(a. a. O. 632.)* — * Raulin, F., Die chemischen

Lebensbedingungen niederer Organismen *(a. a. O. 634.)* — Lösch, A. und F., Untersuchungen des Newawassers etc. auf Fermentsubstanzen, nach Schönbein's. Methode. *(Pharm. Ztschr. Russl. IX. 3.)* — Glässner hat Beobachtungen gemacht über die Veränderung des procentischen Harnstoff- und Zuckergehalts des Harns eines 17jährigen diabetischen Mädchens unter dem Einflusse von Opium und Chinin. *(Pharm. Ztschr. Russl. IX. 44.)*

* Werner, E., Ueber Ricinin. *(Pharm. Russl. IX. 33.)* — P. Vieth hat in der 1/4 Zoll starken grünen Schale nicht gekeimter Kartoffeln, die bitter schmeckten und Kratzen im Halse verursachten, durch Schwefelsäure eine Substanz ausgezogen, die bei Benetzen mit conc. Schwefelsäure sofort orange, dann violet und zuletzt blau wurde (Solanin?). *(N. Jahrb. Pharm., XXXIII. 79.)* — Palm, R., Beschreibung verschiedener im mittleren Asien vorkommenden pharmakognostischen Substanzen. *(Pharm. Ztschr. Russl. IX. 65)*; Einige Berauschungsmittel der Bewohner des mittleren Asiens *(a. a. O. 97)*; Vorläufiger Bericht über den Milchsaft einer Euphorbiacee. *(A. a. O. 101.)*

Poizot und Druelle haben ein Verfahren angegeben, den in den *Rübenpresslingen* noch rückständigen Zucker (7 p.c. im feuchten, 28—35 p.c. im trockenen Zustande) zu gewinnen. Die Presslinge werden zu diesem Zwecke getrocknet, fein gemahlen, mit heissem Wasser angerührt und ausgepresst, der Saft nach gewöhnlichen Methoden verarbeitet. *(Monit. sc. 1870. 88; Polyt. C.-Bl. 1870. 472.)* — Um die in der Weinhefe enthaltenen grossen Mengen *Weinstein* zu gewinnen, schlägt J. Nessler vor, die abgebrannte (abdestillirte) Hefe noch mit ihrem Vol. Wasser zu verdünnen und siedend heiss durch einen doppelten Sack, von denen der innere weiter ist, als der äussere, zu filtriren. Aus dem Filtrate krystallisirt beim Erkalten der Weinstein aus. *(Landw. Bl.; Polyt. Not.-Bl. XXV. 105.)*

Nach Versuchen von E. Kopp eignet sich das *künstliche Alizarin* von Meister, Lucius und Brüning auch vollkommen zur Türkischrothfärberei. *(Musterztg. XIX. 104.)*

Eine gute *Seife zum Waschen von Seidenzeugen* stellt Friedrich dar durch Zusammenschmelzen von 1 Pfd. Seife, 1 Pfd. Ochsengalle, 2 Loth Honig, 3 Loth Zucker und 1/2 Loth venet. Terpentin. *(Wiederhold's Gewerbe-Bl. 1870. 7; Polyt. Not.-Bl. XXV. 112.)* — Frézon bedient sich einer Lösung von je 4 Pfd. Oxalsäure und Kochsalz in 200 Quart Wasser statt der *Schwefelung* zum Bleichen von Wolle sowohl als von Seide; die Stoffe werden 1 Stunde in die Flüssigkeit gelegt und dann abtropfen gelassen und im Flusse gespült. Die Flüssigkeit kann gleichzeitig zum Blauen und Beizen der Stoffe für das Färben benutzt werden. *(Musterztg. XIX. 104.)* — Um *Stroh zu bleichen* kocht Fischer nach dem Weichen in Wasser mit einer Sodalösung, wäscht aus und legt es in Javell'sche Lauge; den Chlorgeruch nimmt man mit schwefligsaurem Salze weg. Das Stroh verliert dabei nicht an Glanz und an Festigkeit und die Bleiche ist haltbar. *(Polyt. Not.-Bl. XXV. 106.)*

Um *auf Messing schöne Lüstrefarben* hervorzubringen, löst C. Puscher 2 Loth präparirten Weinstein in 2 Pfd. Wasser, setzt die Lösung von 1 Loth Zinnsalz in 8 Loth Wasser hinzu, rührt die klare Mischung in eine Lösung von 6 Loth unterschwefligsaurem Natron in 1/2 Pfd. Wasser und erhitzt zum Kochen. In der kochenden Flüssigkeit färbt sich Messing erst goldgelb, dann carmoisinroth, blau, braun mit Irisfarbe, hellbraun. *(Fürther Gewerbeztg. 1870. No. 2; Polyt. C.-Bl. 1870. 484.)* — H. Ste-Claire Deville und J. Desnoyers berichten über ein im Departement des Ardennes in grossen Massen vorkommendes *Gestein* (gaize, pierre morte), das ausserordentlich reich an Kieselsäure (bis gegen 80 p. c., wovon ungefähr die Hälfte löslich) ist und nur geringe und wechselnde Mengen Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia enthält. Der Stein lässt sich leicht mit dem Messer bearbeiten und liefert nach dem Glühen sehr dauerhafte Ziegel (für Hohöfen etc.), Tiegel etc. *(C. r. LXX. 581.)* — Palmer, R., Werthbestimmung einer Pottasche der Kirgisen. *(Pharm. Zeitschr. Russl. IX. 100.)* — * Sepulchre und Ohresser, Fabrication von künstlichem Porphyr aus Hohofenschlacken. *(Monit. sc., 1870. 25; Polyt. C.-Bl. 1870. 486.)* — *Werkbleientsilberung* durch Zink *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 120.)* — Sieger, Das Flach'sche System zur Entsilberung des Werkbleis mittels Zinks. *(A. a. O. 123.)* — Trapp, J., Unterscheidung verkohlter Banknoten von verkohltem Druck- und Schreibpapier; Entdeckung gefälschter Dokumente; Tintenflecke so zu entfernen, dass die darunter liegende Schrift entdeckt werden kann; Entdeckung sympathetischer Tinten. *(Pharm. Ztschr. Russl. IX. 77.)* — Arnold, Const., Ueber Bereitung des Sapo medic. aus Stearinsäure und Butter. *(A. a. O. 8.)* — Görke, O., Herstellung der sog. japanesischen Blitzähren. *(A. a. O. 44.)*

Ueber die Veränderungen, welche die Steinkohlen beim Lagern an der Luft erleiden,

von

Dr. E. Richters.*

I. *Der chemische Process der Oxydation der Steinkohle.* — Wie bekannt nimmt die Steinkohle beim Erhitzen und bei gewöhnlicher Temperatur langsam und allmälig Sauerstoff auf. Die chemischen und sonstigen Veränderungen, welche im ersteren Falle die verbrennliche Substanz der Steinkohlen erleidet, sind bereits früher von dem Verf. festgestellt worden. *(C.-Bl. 1870. 64.)* Dagegen ist die bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Sauerstoffabsorption noch nicht genügend erklärt. Ob und wie weit der Kohlenstoff oder Wasserstoff der oxydirenden Einwirkung des Sauerstoffs unterliegt, oder letzterer nicht etwa gar wesentlich zur Bildung von Kohlensäure dient, welche von der Kohle absorbirt wird, und ob ferner die Absorption ein rein chemischer oder mehr oder weniger physikalischer Process sei, das alles sind Fragen, welche für die Beurtheilung der sogenannten *Verwitterung der Steinkohle* von wesentlichem Interesse sind. Erhitzt man Steinkohlenpulver bis auf 180 und 200°, so nimmt es Anfangs an Gewicht zu, Kohlensäure und Wasser werden ausgeschieden und Sauerstoff in grösseren Mengen aufgenommen. Nach einiger Zeit hört die Sauerstoffaufnahme und die Gewichtsvermehrung auf. In der so behandelten Kohle stehen dann Sauerstoff und Wasserstoff annähernd in demselben Gewichtsverhältnisse wie im Wasser.

Dieses Verhalten beweist erstens, dass dem Kohlenstoffe der Steinkohle eine sehr verschiedene Oxydabilität eigen ist und macht es zweitens wahrscheinlich, dass eine ganz bestimmte Relation zwischen der Sauerstoffaufnahme überhaupt und dem Gehalte der Steinkohle an sogenanntem disponiblen Wasserstoffe besteht, da mit dem Verschwinden des letzteren die weitere Sauerstoffaufnahme ihr Ende erreicht. Die erstere Thatsache schliesst sich der wohl von den meisten Chemikern getheilten Ansicht an, dass der Kohlenstoff in den Steinkohlen in zwei chemisch verschiedenen Formen vorhanden sei, dass die Steinkohle, wenn man will, ein Gemenge aus reinem Kohlenstoffe mit noch nicht näher bekannten organischen Verbindungen sei, die man gewöhnlich unter dem Namen *Bitumen* zusammenfasst. Die anfänglich beim Erhitzen reichlich auftretende Kohlensäurebildung würde sich sonach durch die Oxydation des Kohlenstoffes der bituminösen Bestandtheile, das spätere Aufhören durch die viel schwierigere Oxydirbarkeit des übrigen Kohlenstoffes erklären. Die muthmassliche Beziehung der Sauerstoffaufnahme zu dem Gehalte der Kohle an disponiblem Wasserstoffe wird fast zur Gewissheit erhoben, wenn man das Verhalten des Holzes und seiner verschiedenen Verwesungsproducte zum atmosphärischen Sauerstoffe in Betracht zieht.

Nach Saussure (Bischoff, *chem. Geologie. 2. Aufl. I. 770)* wandelt trockenes Eichenholz den Sauerstoff ohne Aenderung des Volumens desselben vollständig in Kohlensäure um. Nach Liebig *(die Chemie in ihrer Anwend. auf Agricult. u. Physiol. 6. Aufl. 477 flg.)* vermindern Holzspäne, frisch vom Baume genommen, Anfangs das Vol. des Sauerstoffes, während das einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesene befeuchtete Holz den umgebenden Sauerstoff in Kohlensäure ohne Aenderung des Volumens umwandelt. Feuchte Braunkohle entwickelt in der atmosphärischen Luft Kohlensäure und absorbirt gleichzeitig Sauerstoff, wie Verf. durch Versuche belegt. Die untersuchten Kohlen enthielten 1,12 und 1,22 p. c. disponiblen Wasserstoff. — Holz, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff annähernd in dem Verhältnisse wie im Wasser enthalten sind, welches also disponiblen Wasserstoff nicht oder nur in sehr geringen Mengen enthält, bildet in Berührung mit der Luft Kohlensäure ohne Sauerstoff aufzunehmen; die freien Wasserstoff enthaltende Braunkohle absorbirt ihn dagegen ohne äquivalente Kohlensäurebildung ebenso wenn auch weniger reichlich als die Steinkohle.

Auf Grund dieser Beobachtungen kann man Folgendes schliessen: 1) Die

---

* Frühere Arbeiten über denselben Gegenstand sind von Fleck (die Steinkohlen Deutschlands etc. II. 221), Grundmann (über die Verwitterung der Steinkohlen, *Zeitschr. f. Berg- etc. Wesen X fgd.*), Thompson (über die Verwitterung englischer Steinkohlen, *London Journ. of Arts u. Polyt. Journ. CXXVIII. 161.)*

Eigenschaft der Steinkohle bei *schwachem Erhitzen* (bei 190^0) Sauerstoff aufzunehmen, ist wesentlich bedingt durch ihren Gehalt an disponiblen Wasserstoff; dieser zunächst nebst einem gewissen Antheil Kohlenstoff wird oxydirt, wie denn einestheils Wasser gebildet wird, anderentheils Sauerstoff direct in die Zusammensetzung der Kohle eintritt. 2) Der Kohlenstoff der Steinkohle besitzt bei einer Temperatur von circa 190^0 eine verschieden grosse Verwandtschaft zum Sauerstoffe; während sich der kleinere Theil (5—6 p. c. der Gesammtmenge) mit demselben zu Kohlensäure verbindet, zeigt der übrige bei der angegebenen Temperatur zum Sauerstoffe keine oder nur sehr geringe Verwandtschaft.

Dass auch bei *gewöhnlicher Temperatur* die Erscheinungen ähnlich verlaufen, ist kaum zweifelhaft. In beiden Fällen wird Sauerstoff absorbirt. Dass die bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Absorption lediglich physikalischer Natur ist, ist nicht anzunehmen; gleichwohl ist es fraglich, ob die Flächenanziehung der Kohle ohne allen Einfluss auf die Absorption sei. Man muss hier unterscheiden zwischen der Fähigkeit der Steinkohle überhaupt, Sauerstoff aufzunehmen, und der Intensität, mit welcher wenigstens anfänglich diese Sauerstoffaufnahme erfolgt. In letzterer Beziehung ist, wie sich zeigt, die Flächenanziehung der Kohle von entscheidendem Einfluss und es ist mehr wie wahrscheinlich, dass die Absorption in ihren ersten Stadien ein rein mechanischer Vorgang ist, dass also einer chemischen Verbindung des Sauerstoffes mit der Substanz der Kohlensäure eine Verdichtung desselben vorhergeht. Die Menge des hygroskopischen Wassers, welche verschiedene Steinkohlen unter gleichem Verhältnisse aufnehmen können, schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen (zwischen 2 und 7,5 p. c. der bei 100^0 getrockneten Kohle). Diese Fähigkeit steht in keinem bestimmten Verhältnisse zur sogenannten Structur der Kohle. Feste stückreiche Glanzkohlen nehmen nicht selten eine dreimal so grosse Menge Wasser auf, als sehr milde, leicht zerreibliche Schieferkohle von fast lamellarer Structur. Da das hygroskopische Wasser durch Flächenanziehung der Kohle verdichtet ist, so gewährt die Menge desselben einen directen Ausdruck für die Grösse der Flächenanziehung. Versuche haben ergeben, dass die Menge des Sauerstoffes, welche durch verschiedene Kohlen unter gleichen Verhältnissen absorbirt wird, mit der Grösse der Flächenanziehung wächst.

Ganz frisch geförderte, mitten aus dem im Abbau begriffenen Pfeiler genommene, sonach mit der atmosphärischen Luft nicht lange in Berührung gewesene Kohle wurde zerstossen und gesiebt. Von dem staubfreien Pulver trug man etwa 20 Gr. in das circa 80 C.-C. fassende Absorptionsrohr und brachte über das zur Absperrung dienende Quecksilber eine kleine Menge Wasser, um die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt zu erhalten. Die Absorption begann bald und schritt verhältnissmässig rasch fort. Die Vol. des absorbirten Gases waren zwar nicht genau proportional der Flächenanziehung, wohl aber bei grosser Flächenanziehung bezugsweise Hygroskopicität der Kohle viel bedeutender, als bei geringerer. Die in den ersten 24 Stunden von 20 Gr. verschiedener Kohle absorbirten Sauerstoffmengen schwankten zwischen 2 und 9 C.-C.

Entsprechend der Beobachtung, dass die Veränderungen, welche die Steinkohlen in Berührung mit der Luft erleiden, während der ersten Perioden des Lagerns am grössten sind, nachher aber an Intensität abnehmen, erfolgt auch die Sauerstoffaufnahme durch frisch geförderte Kohlen weit lebhafter und rascher als durch solche, welche bereits längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesen sind. Das Absorptionsvermögen wird mit der Zeit ein immer trägeres, ohne indess ganz zu erlöschen. Auch dieses Verhalten würde darauf hinweisen, dass die Absorption des Sauerstoffes in ihren ersten Phasen ein rein physikalischer Vorgang ist, wenn nicht noch eine andere Möglichkeit als Erklärungsgrund in Betracht zu ziehen wäre. Nach Varrentrapp entwickelt sich nämlich auch bei gewöhnlicher Temperatur aus Steinkohlen Kohlensäure, wenn man einen Strom atmosphärischer Luft darüber leitet. Man könnte nun annehmen, dass ein Theil der so entstandenen Kohlensäure auf der Oberfläche der Kohle in dem Zustande der Verdichtung zurückbliebe, und die Kohle vor einer weiter gehenden Oxydation schützte. Die Untersuchungen des Verf.'s beweisen indess, dass die Ursache des allmäligen Abnehmens der Sauerstoffsabsorption nicht in einer solchen Verdichtung von Kohlensäure zu suchen sei. Die Steinkohle absorbirt Kohlensäure mit grosser Lebhaftigkeit und wenn man eine mit Kohlensäure vollständig gesättigte Kohle mit atmo-

sphärischer Luft zusammenbringt, so findet zunächst eine Vergrösserung des Volumens statt. Es wird also Kohlensäure ausgeschieden; allmälig aber nimmt das Volumen wieder ab. Führt man gleichzeitig eine Kalikugel in das Rohr, so erfolgt die Absorption des Sauerstoffes ziemlich rasch und unter reichlicher Abscheidung von Kohlensäure. Lässt man die mit Kohlensäure gesättigte Kohle 36 Stunden unter der Luftpumpe stehen (2'' Quecksilber Druck), so wird der Kohle der grösste Theil, aber nicht alle absorbirte Kohlensäure entzogen. Wird diese Kohle dann wieder mit Feuchtigkeit gesättigt und in das Rohr gebracht, so findet die Sauerstoffabsorption wieder mit derselben Lebhaftigkeit statt, wie durch frisch geförderte Kohle, wobei es sich gleich bleibt, ob man die Kohlensäure absorbirt oder nicht. Im ersteren Falle wird Kohlensäure von der Kohle abgeschieden, die dann, wenn es an einer anderen Kohlensäure absorbirenden Substanz fehlt, von der Kohle selbst wieder aufgenommen wird. Kocht man die mit Kohlensäure gesättigte Kohle $^1/_2$ Stunde lang mit Wasser und trocknet sie dann bis sie zwar lufttrocken, aber noch mit Feuchtigkeit gesättigt ist, so hat sie ihr ursprüngliches Absorptionsvermögen vollständig wieder erhalten. — Ein hiervon völlig verschiedenes Verhalten zeigt nun aber die Kohle, welche durch längeres Lagern an der Luft ihr Absorptionsvermögen für Sauerstoff verloren hat; dasselbe lässt sich unter der Luftpumpe wohl etwas erhöhen, aber keineswegs in der alten Lebhaftigkeit wieder herstellen. Besser gelingt dies durch längeres Auskochen mit Wasser; Kohlensäure wird von solcher Kohle nicht oder nur vorübergehend in geringerer Menge ausgeschieden.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dass das geringere Absorptionsvermögen der an der Luft gelagerten Kohle nicht von einer Verdichtung von Kohlensäure herrührt. Die Versuche sind aber auch sonst noch von Interesse: der Umstand nämlich, dass einestheils Kohle, deren Absorption für Sauerstoff schon bedeutend nachgelassen hat, noch reichliche Mengen Kohlensäure absorbirt, und anderentheils, dass, wenn die Kohle Kohlensäure absorbirt enthält, die Aufnahme des Sauerstoffes zwar erfolgt, aber mit einer anfänglichen Ausscheidung von Kohlensäure verbunden ist, welche unter Umständen nachträglich wieder absorbirt wird, macht es erklärlich, dass, wenn die betreffenden Versuche in geschlossenen Röhren ausgeführt werden, eine Kohlensäurebildung nicht oder nur vorübergehend bemerkt wird, während sie bei dem Versuche von Varrentrapp unter ähnlichen Verhältnissen zu beobachten ist.

Einfluss der Wärme auf den Oxydationsprocess. Jede Temperaturerhöhung wirkt beschleunigend auf den Oxydationsprocess. Verf. erwärmte drei verschiedene Kohlensorten im Wasserbade 14 Tage lang bis auf circa 70—80°. Bei allen wurde eine Abnahme von Kohlenstoff und Wasserstoff und eine Zunahme an Sauerstoff beobachtet, genau wie bei der Verwitterung. Die Backfähigkeit der Kohle I. war dabei von 1,4 auf 1,1, die der Kohle II. von 2 auf 1,6 gesunken; III. war eine sogenannte Sandkohle, welche keine Coaks gab. Die Coaksmenge hatte sich nicht bemerkbar verändert, ebenfalls nicht das spec. Gew. Der Brennwerth ist bei I. um 2,62 p. c., bei II. um 3,61 p. c., bei III. um 3,0 p. c. gesunken.

Kohle		Chemische Zusammensetzung der frischen und erhitzten Kohle							Zunahme an		Abnahme an	
		C	H	O u. N	Asche	100 Th. C enthalten: disponiblen H	100 Th. C enthalten: gebundenen H	Heizeffect der aschefreien Substanz pro Pfund	Gewicht	O	C	H
								Cal.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.
I.	a*	78,17	4,95	11,18	5,70	45,48	17,85	7922	1,01	1,28	0,13	0,14
	b	77,54	4,79	12,30	5,37	41,92	19,83	7741				
II.	a	81,99	4,92	10,19	2,20	44,52	15,49	8084	0,25	1,20	0,74	0,21
	b	81,07	4,71	11,32	2,90	40,37	17,73	7842				
III.	a	81,77	3,83	4,53	9,87	39,92	6,22	8508	0,2	2,12	1,76	0,16
	b	80,54	3,69	6,46	9,31	35,82	10,02	8201				

* a frische Kohle, b erhitzte Kohle.

Die zu den Versuchen verwendeten Kohlen hatten bereits längere Zeit in einem lose verschlossenen Gefässe gestanden, so dass die Sauerstoffabsorption bei gewöhnlicher Temperatur nur noch sehr langsam erfolgte. Zur Controle wurden indess auch die nicht erhitzten Kohlen nach Ablauf der 14 Tage wieder analysirt. Da während dieser Zeit die Zusammensetzung derselben sich be-

merkbar verändert hatte, so ist also die aus der obigen Tabelle ersichtliche Zunahme an Sauerstoff und Abnahme an Kohlenstoff und Wasserstoff wesentlich der höheren Temperatur, welcher die Kohlen ausgesetzt worden waren, zuzuschreiben.

Ein scheinbarer Widerspruch liegt in der Wahrnehmung, dass die Oxydation bei hoher Temperatur rascher fortschreitet und der Annahme einer vorhergehenden Verdichtung des Sauerstoffgases durch Flächenanziehung. Der Widerspruch löst sich indess, wenn man die eigentliche Oxydation von der blossen Absorption unterscheidet. Jene erfolgt rascher bei hoher Temperatur, diese bei niederer. Hat sich die Kohle bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoffgase gesättigt, so verbindet sich dasselbe nur allmälig mit der Substanz der Kohle und nur in dem Maasse, wie der letztere Process fortschreitet, werden neue Gasmengen aufgenommen. Wird aber die mit Sauerstoff gesättigte Kohle erwärmt, so wird möglicherweise unter Freiwerden eines Theiles des verdichteten Gases der grösste Theil chemisch gebunden und nach Maassgabe der Höhe der Temperatur schreitet jetzt der Oxydationsprocess, ohne dass die Flächenwirkung überhaupt oder in dem Grade, wie bei gewöhnlicher Temperatur, zur Geltung kommt, fort.

Einfluss der Feuchtigkeit auf die Absorption und Oxydation der Kohle. Die Mehrzahl der Techniker ist der Ansicht, dass die Feuchtigkeit einen wesentlich begünstigenden Einfluss auf die sogenannte „*Zersetzung*" der Steinkohlen äussert. THOMPSON unterscheidet trockene Fäule und nasse Fäule; nach ihm verhält sich die nachtheilige Wirkung der ersteren zu der der letzteren wie 10:13. Dies lässt sich indess nach dem Verf. in dieser Weise nicht allgemein gültig aufstellen. Zwar begünstigt die Feuchtigkeit unter Umständen den Oxydationsprocess unzweifelhaft, allein keineswegs in allen Fällen und übrigens ist ihr Einfluss ein ziemlich complicirter. Folgende Versuche führte der Verf. im Kleinen aus. Wenn man frisch geförderte lufttrockene und feuchte Steinkohle in zwei Versuchsröhren bringt, so absorbirt jene den Sauerstoff bedeutend lebhafter als diese; schaltet man zwischen die lufttrockenen Kohlen kleine mit geschmolzenen Chlorcalcium gefüllte Hülsen ein, so dass die Kohle im Rohre selbst austrocknet, so wird die Lebhaftigkeit noch bedeutend gesteigert; dasselbe ist der Fall, wenn die Kohle einige Tage lang über Schwefelsäure gestanden hat, obwohl gewiss auch während dieser Zeit eine beträchtliche Menge aufgenommen wurde. Behandelt man, wie zuletzt angegeben, zwei Kohlen mit verschiedener Flächenanziehung, deren Absorptionsvermögen durch längeres Stehen an der Luft auf dasselbe Maass gesunken ist, so hat dies Vermögen bei beiden, aber in verschiedenem Grade zugenommen und zwar bei der Kohle mit grösserer Flächenanziehung mehr als bei der anderen. Bei 100° getrocknete und dann unter dem Exsicator erkaltete Kohle absorbirt Gas (welches übrigens von 12 bis über 21 p. c. Stickstoff enthält) mit ausserordentlicher Lebhaftigkeit.

Diese Versuche zeigen zwar, dass das *Absorptionsvermögen* durch Entfernung der Feuchtigkeit gesteigert wird, lassen aber die Frage, in wie weit die Feuchtigkeit zur Herbeiführung einer *chemischen Verbindung* des Sauerstoffes mit der Substanz der Kohle vortheilhaft oder gar nöthig ist, unerledigt. Verf. hat zwar zur Erörterung dieser Frage einige Versuche ausgeführt, ohne indess zu voller Klarheit zu gelangen. Frisch geförderte und über Schwefelsäure getrocknete Kohle wurde so lange über Quecksilber mit Luft in Berührung gelassen, bis die in 24 Stunden durch 20 Gr. Kohle stattfindende Absorption höchstens noch 0,5 C.-C. beträgt; hierauf wurde sie stark mit Wasser befeuchtet und abermals über Quecksilber abgesperrt, wobei keine Vergrösserung des Luftvolumens, sondern eher eine geringe Sauerstoffabsorption stattfand. Hierauf brachte man in das Rohr die erwähnten mit Chlorcalcium gefüllten Hülsen, um die Kohle auszutrocknen. Der Erfolg war erneuerte Lebhaftigkeit der Absorption. Es scheint hiernach zwar entschieden, dass das Wasser den Oxydationsprocess begünstigt, allein Verf. fügt hinzu, dass, wenn man in der angegebenen Weise fortfährt, die Kohle abwechselnd mit Wasser und Chlorcalcium zu behandeln, endlich doch keine wahrnehmbare Steigerung des Absorptionsvermögens mehr zu beobachten ist.

Dagegen glaubt Verf. aus einigen Versuchen schliessen zu können, dass der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Oxydation der in den Steinkohlen immer enthaltenen Schwefelkiese und die hiermit verbundenen secundären Erscheinungen zurückgeführt werden kann. Die Oxydation der Schwefelkiese, welche nur unter Mitwirkung von Feuchtigkeit erfolgt, ist unzweifelhaft ein wichtiges Beförderungsmittel der Oxydation der Steinkohlen selbst; denn erstens findet hierbei Temperaturerhöhung statt, welche, wie oben gezeigt, für den Process günstig ist und zweitens wird die Kohle durch die mit der Oxydation des Schwefelkieses verbundene Volumenvergrösserung zersprengt, so dass sie der Luft eine grössere Absorptionsfläche

darbieten kann, und endlich tritt möglicherweise ein drittes begünstigendes Moment hinzu. Der Eisenvitriol verwandelt sich bekanntlich an der Luft rasch in Oxyd, welches von der Kohle wieder reducirt wird; es ist daher denkbar, dass das Eisenoxyd gewissermassen als Träger des Sauerstoffes fungirt und diesen in die Kohle überführt. Bringt man zwei Kohlen, von denen die eine reich, die andere ärmer an Schwefelkies ist, nachdem sie längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesen sind, angefeuchtet über Quecksilber, so beginnt bei der ersteren alsbald wieder eine ziemlich lebhafte und andauernde Absorption. Bei der letzteren dagegen nimmt das Absorptionsvermögen ab. Eine Kohle, welche 8 Monate lang der Luft ausgesetzt worden war und 3,04 p. c. S enthielt, absorbirte lufttrocken in 9 Tagen 3,9 C.-C. O, eine zweite mit 1,08 p. c. S in derselben Zeit 4,9 C.-C. O; nach dem Anfeuchten absorbirte jene in 9 Tagen 6,5, diese nur 3,8 C.-C. Die schwefelärmere Kohle hatte also im feuchten Zustande weniger, die schwefelreichere mehr absorbirt. — Mit den oben erwähnten 3 Kohlenproben, welche 14 Tage lang erwärmt wurden, setzte der Verf. 3 andere denselben Kohlen angehörende Proben in das Dampfbad und hielt letztere während des Tages fortwährend feucht. Darauf wurden diese analysirt:

Kohle	Chemische Zusammensetzung der Kohle							Zunahme an		Abnahme an	
	C	H	O u. N	Asche	1000 Th. C enthalten disponiblen H	1000 Th. C enthalten gebundenen H	Heizeffect der aschefreien Substanz pro Pfund	Gewicht	O	C	H
							Cal.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.
I.	77,44	4,81	12,16	5,59	42,42	19,63	7762	0,98	1,17	0,08	0,11
II.	81,46	4,76	10,87	2,91	41,63	16,75	7893	0,14	0,82	0,52	0,16
III.	80,75	3,59	6,38	9,28	34,60	9,89	8183	0,45	2,04	1,32	0,27

Der Brennwerth hatte sich vermindert bei I. um 2,01 p. c., bei II. um 2,35 p. c., bei III. um 3,81 p. c. — Nur die Kohle III. hat sich wie man aus der Vergleichung mit den entsprechenden Zahlen der früheren Tabelle ersieht, unter dem Einflusse mehr verändert, als bei dem ohne Zusatz von Wasser ausgeführten Versuche und in der That zeichnet sich die Kohle vor I. und II., die sich weniger verändert haben, durch einen bedeutenden Gehalt an Schwefelkies aus.

Einfluss des Lichtes auf die Absorptionserscheinungen. Schon in einer früheren Abhandlung hat der Verf. die Beobachtung mitgetheilt, dass das Tageslicht die Absorption des Sauerstoffgases verhindere, konnte diesen Satz aber der vielen Fehlerquellen halber, welche zu vermeiden waren, nicht bestimmt aussprechen. Auch in der Folge hat er unter veränderten Verhältnissen Beobachtungen gemacht, welche ebenfalls dafür sprechen, dass bei Kohlen mit stark reducirtem Absorptionsvermögen das Licht den obigen Einfluss übt; dagegen absorbiren frisch geförderte Kohlen den Sauerstoff mit solcher Intensität, dass sich der jedenfalls sehr geringe Einfluss des Lichtes der Beobachtung entzieht. Auch jetzt geht er nicht über das rein Objective der Erscheinung hinaus und beschränkt sich auf die Wiederholung der damaligen Beobachtung, dass bei alten schwach absorbirenden Kohlen die Volumenabnahme der mit denselben abgesperrten Luft im Tageslichte eine geringere — unter Umständen verschwindende — ist, als bei Abwesenheit desselben. Auch diese Erscheinung würde sich besser mit der Voraussetzung eines blossen Absorptions- als eines Oxydationsprocesses in Uebereinstimmung bringen lassen. (*Polyt. Journ. CXCV. 315*).

II. *Die Ursachen der Selbstentzündung der Steinkohlen.* — Hierüber sind verschiedene Ansichten herrschend. Gewönhlich führt man die Selbstentzündung auf eine „*Zersetzung*“ der Kohle zurück, die man häufig mit dem Vermoderungsprocesse vegetabilischer Substanzen, z. B. feuchtem, fest aufgeschichtetem Heu (von dem man weiss, dass es sich gleichfalls freiwillig zu entzünden vermag) vergleicht. Auch spielen entzündliche Gase, welche sich in Folge jener Zersetzung entwickeln können und denen man durch die weiter unten zu erwähnten Lutten'Abzug verschaffen zu müssen glaubt, in den betreffenden Theorien eine grosse Rolle, ebenso wie „Druck“,

„Gährung" und andere schwer definirbare Factoren. — Eine Zersetzung im Sinne der oben gedachten Vorstellung erscheint im höchsten Grade unwahrscheinlich. Die Kohle ist das Product der langsamen Vermoderung der Holzsubstanz, d. h. eines bei gänzlichem oder theilweisem Abschlusse der Luft verlaufenden Umsetzungsprocesses derselben. Dass sich diese letztere plötzlich zur Selbstentzündung steigern sollte, wenn die Kohle mit der Luft in Berührung kommt, ist ganz undenkbar; sicher dagegen und nachweisbar ist, dass in diesem Falle eine allmälige Oxydation gerade derjenigen Bestandtheile der Steinkohlen eintritt, welche sich nur unter Ausschluss der Luft gebildet haben können. Eine Bildung leicht entzündlicher Gase als Folge einer fortdauernden Zersetzung findet bei Zutritt der Luft weder bei gewöhnlicher, noch bei hoher Temperatur (circa 190) statt, mag die Kohle trocken oder feucht sein; und übrigens sind in keinem Falle die Gase *selbst*entzündlich. Demnach können sie auch nicht die freiwillige Entzündung der Steinkohle herbeiführen, wie von manchen Seiten angenommen wird. — Eine andere Ansicht erblickt als die Ursache der Selbstentzündung die in den Steinkohlen niemals fehlenden Schwefelkiese, welche allerdings bei ihrer langsamen Oxydation Temperaturerhöhung hervorbringen, aber gewiss in den meisten Fällen nur von untergeordneter Bedeutung sind. Denn 1. sind die schwefelkiesreichsten Kohlen nicht immer die am leichtesten entzündlichen (s. w. u.); 2. sind die Kiese in den Kohlen gewöhnlich in so geringen Mengen enthalten, dass sie selbst unter den günstigsten Umständen durch ihre Oxydation die Temperatur der Kohlen nie bis zur Entzündung steigern können. Angenommen, die bei der Oxydation von FeS_2 frei werdende Wärmemenge sei gleich der Verbrennungswärme der darin enthaltenen Mengen Schwefel und Eisen*, und es finde während der Oxydation nicht der geringste Wärmeverlust statt, so berechnet sich die Temperaturerhöhung $T = \frac{WF + W'S}{100\ c.}$, worin W und W' die Verbrennungswärmen des Eisens (1181 Cal.) resp. des Schwefels (2307 Cal.) F und S deren procentische Mengen und c die spec. Wärme der Steinkohlen (0,25) bedeutet. Nach Grundmann ist der durchschnittliche Schwefelgehalt der oberschlesischen Steinkohlen = 0,54 p. c., welchen 0,47 p. c. entsprechen würden. Demnach hat man

$$T = \frac{1181 \,.\, 0{,}47 + 2307 \,.\, 0{,}54}{100 \,.\, 0{,}25} = 72{,}0;$$

wenn sich also die 1,01 p. c. Schwefelkies plötzlich und unter Umständen, die jeden Wärmeverlust ausschliessen, zersetzten, so würde die Temperatur der betreffenden Steinkohle dadurch nur um 72° steigen. In Wirklichkeit findet aber unter so günstigen Umständen die Oxydation des Schwefelkieses niemals statt; denn dieselbe nimmt stets längere Zeit in Anspruch und deshalb kann die dadurch bewirkte Temperaturerhöhung auch nur eine viel geringere sein.

Nach der Ansicht des Verf. lässt sich die Selbstentzündung der Steinkohlen auf die Absorption des Sauerstoffes und die derselben folgende Oxydation der Kohlenbestandtheile zurückführen. Die Absorption an sich bewirkt zwar schon eine Temperaturerhöhung, dieselbe kann indess ebensowenig wie die durch die Oxydation des Schwefelkieses veranlasste zur Entzündung hinreichen, obwohl der wichtige Unterschied stattfindet, dass sie in weit kürzerer Zeit verläuft als letzterer Process. Die folgende Tabelle giebt einen Maassstab für die Grösse der Absorption. Zu den Versuchen wurden 20 Grm. gröblich gepulverte lufttrockene, aber mit Feuchtigkeit vollkommen gesättigte frisch geförderte Kohle angewandt. Die aufeinander folgenden Zahlen zeigen die jedesmalige Sauerstoffabsorption, welche in 24 Stunden stattfand.

---

* Nach Dulong ist die Verbrennungswärme eines zusammengesetzten Körpers gleich der Summe der Wärmemengen seiner Bestandtheile, während dieselbe nach Kopp um soviel geringer ist, als Wärme bei seiner Verbindung frei wurde. Die bei der Oxydation des Schwefelkieses frei werdende Wärmemenge ist wohl etwas bedeutender, wie oben berechnet, da 1. sich nicht wie bei der Verbrennung von Eisen und Schwefel Fe_3O_4 und SO_2, sondern Fe_2O_3 und SO_3 bilden; 2. ein Theil der Schwefelsäure mit anderen Aschenbestandtheilen der Kohle in Verbindung tritt, und 3. endlich die schwefelsauren Salze Constitutions- resp. Krystallwasser aufnehmen. Da es indessen an einer sicheren Grundlage zur Bestimmung der in diesem Processe frei werdenden Wärmemenge fehlt, so glaubte der Verf. von derselben umsomehr absehen zu können, als sie einestheils, nach Analogien zu schliessen, relativ gering ist und anderentheils die obige Berechnung selbstverständlich nur ungefähres Anhalten gewähren soll.

I. Kohle mit 5,15 p. c. Wasser	II. Kohle mit 5,20 p. c. Wasser	III. Kohle mit 5,25 p. c. Wasser	IV. Kohle mit 2,54 p. c. Wasser	V. Kohle mit 3,10 p. c. Wasser
1) 9 C.-C.	1) 9,1 C.-C.	1) 7,2 C.-C.	1) 3,0 C.-C.	1) 5,0 C.-C.
2) 8,2 -	2) 9,0 -	2) 7,0 -	2) 2,8 -	2) 4,7 -
3) 5,0 -	3) 5,6 -	3) 6,3 -	3) 1,5 -	3) 4,0 -
4) 3,4 -	4) 4,0 -	4) 5,0 -	4) 1,5 -	4) 3,8 -
5) 3,0 -	5) 3,6 -	5) 4,6 -	5) 1,5 -	5) 3,8 -
6) 3,4 -	6) 3,0 -	6) 3,9 -	6) 1,4 -	6) 3,5 -
7) 2,4 -	7) 3,0 -	7) 3,9 -	7) 1,2 -	7) 3,1 -
8) 2,7 -	8) 2,8 -	8) 2,8 -	8) 1,2 -	8) 2,9 -
9) 2,7 -	9) 2,6 -	9) 2,9 -	9) 1,0 -	9) 2,6 -
10) 2,0 -	10) 2,6 -	10) 2,4 -	10) 1,2 -	10) 2,5 -
11) 2,0 -	11) 2,5 -	11) 2,0 -	11) 1,0 -	11) 2,0 -
12) 2,0 -	12) 2,3 -	12) 2,0 -	12) 0,9 -	12) 2,0 -
45,8 C.-C.	50,1 C.-C.	50,00 C.-C.	18,2 C.-C.	39,9 C.-C.

Da 20 Gr. Kohle luftfrei einen Raum von circa 15 C.-C. füllen, so absorbirten also die Kohlen I., II. und III. in 12 Tagen mehr als 3 Vol., V. mehr als $2^1/_2$ Vol. und IV. nicht ganz $1^1/_4$ Vol. Sauerstoffgas. — Obwohl für die genaue Bestimmung der Wärmemenge, welche bei dieser Absorption frei wird, ein genügender Anhalt fehlt, so lässt sich doch aus Beobachtungen in Pulverfabriken annehmen, dass dieselbe unter günstigsten Umständen im Stande ist, die Kohle bis auf nahezu 100° zu erwärmen.

Die feingepulverte Kohle, welche zur Pulverfabrication dient, absorbirt soviel Sauerstoff, dass sie sich stark erhitzt und nicht selten entzündet. Nach Saussure absorbirt nun die Buxbaumkohle 9,25 Vol., und da sich das Gewicht eines C.-C. der von Saussure benutzten Kohle zu 0,6 Gr. berechnet, so würde 1 Gr. 15,4 C.-C. oder 20 Gr. 308 C.-C., also etwa sechsmal soviel Sauerstoff absorbiren, wie die obenangeführten Kohlen II und III in 12 Tagen. Die Entzündungstemperatur der Schwarzkohlen, welche bei einer zwischen 432 und 1000° liegenden Verkohlungstemperatur dargestellt sind, liegt zwischen 400 und 600°. Nimmt man nun an, dass bei einer sechsfach geringeren Absorption auch die freiwerdende Wärmemenge um das Sechsfache geringer ist, so hätte sich also die Temperatur der Kohlen II und III durch die in 12 Tagen stattgefundene Absorption um 500/6 = 83° erhöhen können, wobei freilich von einem Wärmeverluste nach aussen abgesehen werden muss.

Ist die Absorption des Sauerstoffes so weit gestiegen, dass eine gewisse Temperaturerhöhung stattgefunden hat, so folgt, wie oben gezeigt, eine ziemlich lebhafte Reaction des Sauerstoffes auf die verbrennliche Substanz der Kohle, welche einerseits eine neue Quelle der Wärmeentwickelung ist und andererseits selbst mit der steigenden Temperatur fortwährend an Intensität zunimmt. Oben ist gezeigt, dass verschiedene Kohlen durch 14 Tage lang fortgesetztes Erhitzen auf 70—80° bis 3,6 p. c. an Brennwerth verloren: derselbe Effect lässt sich hervorbringen, wenn die Kohlen nur 2—3 Tage lang auf circa 105° erwärmt werden; in wenig Stunden endlich treten dieselben Veränderungen ein, wenn man die Temperatur bis auf 150° steigert. Berechnet man theoretisch die bei der Kohle III (S. 247) während des 14tägigen Erwärmens freigewordene Wärmemenge, so ergeben sich für die Oxydation von 1,76 p. c. C 140 Cal., für 0,16 p. c. H 55 Cal. und für 2,12 p. c. aufgenommenen Sauerstoff (als zur Bildung gebunden bleibenden Wassers dienend) 91 Cal., in Summa 286 Cal., d. h. es wurden pro Pfund Kohle 286 Wärmeeinheiten frei, welche, wenn sie lediglich zur Erwärmung der Kohle gedient hätten, die Temperatur derselben um 1100° hätten steigern müssen, also weit über ihre Entzündungstemperatur hinaus.

Hieraus folgt, dass Absorption und Oxydation von Sauerstoff wohl im Stande sind, die Selbstentzündung der Kohle zu veranlassen: jene ist die erste Ursache des Freiwerdens von Wärme und leitet gewissermaassen den Process ein; erst dann, nachdem die Temperatur bis auf einen gewissen Grad gestiegen, tritt die Oxydation der Kohle mit stetig zunehmender Lebhaftigkeit ein, bis endlich eine Entzündung stattfindet. Alle Bedingungen, welche die Lebhaftigkeit der Absorption und die nöthige Zufuhr des Sauerstoffes begünstigen, einer Zerstreuung der Wärme aber entgegenwirken, müssen demnach beschleunigend auf die Temperaturerhöhung wirken. Als solche kommen in Betracht:

1) Die Flächenanziehung.

2) Die Zertheilung und Structur der Kohle. Kleinkohle bietet der Luft mehr Oberfläche dar als Stückkohle; ebenso milde Schiefer- oder Blätterkohle, welche von Absonderungs-

flächen und sonstigen porösen Hohlräumen reichlich durchzogen ist, mehr als feste Pech- oder Glanzkohle von gleicher Grösse und Flächenanziehung.

3) Die Lagerung in grossen Haufen, welche eine rasche Zerstreuung der entbundenen Wärme verhindert.

4) Alle Umstände, welche auf einen Ersatz des verbrauchten Sauerstoffes hinwirken und einen sich in bestimmten Grenzen haltenden, wenn auch in örtlicher Beziehung beschränkten Luftwechsel gestatten. Niederschlesische Kleinkohle hat aufgeschüttet durchschnittlich ein spec. Gew. von 0,91, luftfrei ein solches von 1,3; die aufgeschüttete Kohle enthält daher 30 Vol.p.c. Luft eingeschlossen, oder 1 C.-C. 0,7 C.-C. luftfreie Kohle und 0,3 C.-C Luft mit 0,063 C.-C. Sauerstoff. Eine Kohle wie die oben unter I (S. 251) aufgeführte absorbirte in 12 Tagen mehr als ihr dreifaches Vol. Sauerstoff; dies ist ungefähr die 33fache Menge des ursprünglich mit der aufgeschütteten eingeschlossenen, und es musste daher, wenn es allein während der ersten 12 Tage des Lagerns nicht an Sauerstoff fehlen soll, das eingeschlossene Luftvolumen 33mal ersetzt werden. In vielen Gegenden ist es gebräuchlich, durch die Kohlenhalden sogenannte *Lutten* (viereckige, aus lose zusammengefügten Blättern gebildete Holzcanäle von etwa 1—$^3/_4$' Durchmesser) zu legen. Diese Canäle können allerdings die Wärme zerstreuen, indem sie bei geeigneter Anzahl eine grosse Halde gleichsam in mehrere kleine theilen; sie wirken aber andererseits bei ihrer meistentheils mangelhaften Beschaffenheit entschieden nachtheilig. Jeder Grubenbetriebsbeamte, der mit leicht entzündlichen Kohlen zu thun hat, weiss, dass die Entzündung da beginnt, wo die fast immer undichten Lutten und die Kohlen sich berühren, oder, was dasselbe sagen will, da, wo sich bei gleichzeitigem Austrocknen der Kohle die entsauerstoffte Luft durch sauerstoffhaltige am ehesten wieder ersetzt. Die Lutten können also nur dann ihren Zweck (Wärmezerstreuung) erfüllen, wenn sie durchaus dicht gefügt sind und die Kohlenhalde in ihrer ganzen Länge oder Höhe durchziehen. Sobald sie infolge mangelhafter Construction oder unzweckmässiger Anwendung einen Luftwechsel im Innern der Halde begünstigen, sind sie entschieden nachtheilig. Verf. ist der Ueberzeugung, dass die Selbstentzündung der Kohlen viel wirksamer durch ein möglichst dichtes Schütten und durch gänzliches Beseitigen der Lutten als durch Anwendung derselben in ihrer jetzigen Beschaffenheit vermieden werden kann.

5) Auch Feuchtigkeit kann unter gewissen Umständen die Selbstentzündung befördern, unter anderen dagegen hemmen. Enthält die Kohle viel Schwefelkies, welcher sich nur unter Mitwirkung des Wassers zersetzt, und ist das Absorptionsvermögen überdies ein sehr geringes, so kann die durch die Oxydation des Kieses freiwerdende Wärmemenge grösser als die durch die Absorption des Sauerstoffes entbundene sein. Eine solche Kohle wird sich also unter dem Einfluss der Feuchtigkeit rascher zersetzen resp. sich leichter freiwillig entzünden, als im trocknen Zustande. Ist aber im Gegentheile der Schwefelgehalt ein relativ geringer und das Absorptionsvermögen ein bedeutendes, so wird die Entzündung der Kohle beim Austrocknen am raschesten eintreten, zumal die Absorption durch dasselbe ungemein gefördert wird.

Schliesslich giebt der Verf. eine Charakterisirung der Kohlen des Waldenburger Reviers hinsichtlich ihrer grösseren oder geringeren Neigung zur Selbstentzündung auf Grund langjähriger Erfahrung der betreffenden Grubenbeamten. Er unterscheidet schwer entzündliche, bei denen Haldenbrände bis jetzt nie beobachtet sind; zweitens solche von mittlerer Entzündbarkeit, bei denen Haldenbrände zwar vorkommen, aber immerhin zu den seltenen Erscheinungen gehören, und drittens leicht entzündliche, die sich fast regelmässig freiwillig entzünden, so dass sie zu grösseren Halden aufgeschüttet werden. Die Kohlen der letzten Classe sind ausnahmslos milde Kohlen, z. Th. mit geringem Schwefelkiesgehalte mit sehr bedeutender Flächenanziehung; in ihnen vereinigen sich daher die wesentlichen Bedingungen, von denen der Verf. im Vorhergehenden die Selbstentzündung abhängig gemacht hat. (*Polyt. Journ. CXCV, 449.*)

Zur Kryolith-Industrie,

von

H. C. Hahn; Henry Pemberton.

Zur *Darstellung von eisenfreier Thonerdebeize* aus Kryolith beschreibt Hahn folgendes Verfahren:

Es werden 100 Th. Kryolith fein geschlemmt und mit ungefähr 88 Th. gebranntem und zu Kalk-

milch gelöschtem Kalk in einem Holzbottiche, der durchaus frei von eisernen Nägeln und anderen eisernen Bestandtheilen sein muss, vermischt, etwas verdünnt und mit Wasserdampf zum Kochen gebracht. Die Zersetzung ist vollständig. Die ganze Masse muss jetzt 1000 Gewichtsth. oder 840 Volumth. betragen. Wenn sich das Fluorcalcium abgesetzt hat, wird die klare Lauge abgegossen, und mit dem ersten Waschwasser zu 10° B. (=1,0740) verdünnt. Das zweite Waschwasser dient zum Mahlen und Klären des Kryoliths, das dritte zum Waschen der nächsten Portion Fluorcalcium. Die Lösung des Natron-Aluminats ($3NaO + Al_2O_3$) wird nun genau mit sog. technischer Holzessigsäure neutralisirt, wozu ungefähr 236 Th. von 6° B. erforderlich sind. Nach längerem sehr guten Klären zieht man $^2/_3$ der Salzlösung (ungefähr 807 Gewichtsth.) ab, die für sich abgedampft reines essigsaures Natron geben. Bei der übrigen Masse hat man jetzt 1 At. NaO und 1 At. Al_2O_3; man zersetzt sie mit 1 At. Essigsäure ($^1/_3$ der früher verbrauchten Menge) und 2 At. Schwefelsäure (46 Th. einer Säure von 1,83 Dichte); nach längerem Agitiren besteht die Salzlösung aus $NaOSO_3 + Al_2O_3(SO_3,2C_4H_4O_4)$ mit einem Gehalte von ungefähr 4,0 p. c. Al_2O_3. Um eine neutrale Lösung zu erhalten, ist es sicherer, im Anfange des Betriebs weniger Säure anzuwenden, und daher in den Agitirfässern stets überschüssige Thonerde zu haben.

Die mit Vorsicht bereitete Lauge ist farblos und völlig eisenfrei; sie gelatinirt beim Erhitzen, klärt sich beim Erkalten aber wieder vollständig. (*Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 67.*)

Schwefelsaure Thonerde fabricirt Pemberton in folgender Weise:

Thonerdehydrat, aus Kryolith oder anderen ähnlichen Mineralien, wird mit Schwefelsäure und Wasser in dem Atomverhältnisse gemischt, welches der Formel $Al_2O_3,3SO_3 + 18HO$ entspricht, wobei man eher einen kleinen Ueberschuss von Thonerde und Wasser nimmt. Die geeignetsten Verhältnisse sind 150 Kgr. feuchtes Thonerdehydrat (mit 38 p. c. reinem Hydrat) und 200 Kgr. Schwefelsäure von 58° B. Es werden dann 325—340 Kgr. schwefelsaurer Thonerde erhalten. Durch die lebhafte Reaction, welche eintritt, verdampft ein beträchtlicher Theil im Wasser und nach Beendigung der Reaction wird die Masse, welche vorher vollkommen flüssig war, in einigen Minuten zu einer festen weissen (durch eingeschlossene Kohlensäure) porösen Substanz, die sich, abgesehen von Spuren kieselsaurer und phosphorsaurer Thonerde, fast augenblicklich vollkommen in Wasser löst. Hat man nicht mehr Wasser angewendet, als angegeben, so kann das Product nach dem Erkalten sofort verpackt werden; im entgegengesetzten Falle müsste es erst 1—2 Tage getrocknet werden. Die so dargestellte schwefelsaure Thonerde enthält 15—18 p. c. Thonerde in löslichem Zustande. Hat man mit grösseren Mengen, z. B. 250 Kgrm. Thonerde gearbeitet, so ist die Erhitzung so stark und hält so lange an, dass die Masse noch flüssig ist, nachdem die kleine Menge Kohlensäure, welche von der Zersetzung der der Thonerde anhängenden Soda herrührt, schon entwichen ist. In diesem Falle würde das Product nicht porös ausfallen und es muss dann die Masse agitirt werden, bis sie dick zu werden anfängt, wo man ihr etwa auf 500 Kgr. Salz 1 Kgr. doppeltkohlensaures Natron innig zumischt. Die sich entwickelnde Kohlensäure stellt die Porosität wieder her.

Durch dieses Verfahren werden mehrfache Nachtheile vermieden, welche bei der Darstellung der schwefelsauren Thonerde in gewöhnlicher Weise zur Geltung kommen. Nach dem gewöhnlichen Verfahren wird Thonerdehydrat in verdünnte siedende Schwefelsäure eingetragen, bis ein kleiner Ueberschuss von Thonerde vorhanden ist. Die Flüssigkeit muss mehrere Stunden oder Tage sieden, man lässt sie dann ruhig absetzen, decantirt die klare Lösung und schöpft die hinlänglich concentrirte Flüssigkeit in Formen, in denen sie erstarrt. Dabei bildet sich aber leicht ein unlösliches basisches Salz (Al_2O_3,SO_3), das sich nur in sehr concentrirter heisser Säure löst, und es entsteht so ein Verlust von Thonerde und von Schwefelsäure. Das Product ist ausserordentlich dicht und löst sich deshalb nur schwer in Wasser und endlich braucht man viel Brennmaterial, viel Zeit und Arbeit (*Polyt. C. Bl. 1870. 280.*).

Kleine Mittheilungen.

Ueber eine Verbindung des Rhodanids mit Ammoniak; von Dr W. Fr. Gintl. Versetzt man eine Auflösung von Silberrhodanid in einem geringen Ueberschusse mit Kalium- oder Ammoniumrhodanid unter Zusatz von einer genügenden Menge Ammon, so erhält man bekanntlich prächtig irisirende Krystallblättchen, die man bisher für Silberrhodanid anzunehmen pflegte. Der Verf. hat indess aus seinen Erfahrungen über das Verhalten des Ammoniaks zu dem Silberferro- und Ferridcyanid die Vermuthung gezogen, dass die Krystalle möglicherweise eine Verbindung von Silberrhodanid mit Ammoniak sein könnten. Diese Vermuthung wurde durch die Ergebnisse einer von Fr. Forster angestellten Analyse bestätigt. Das Material wurde folgendermassen beschafft: Man tröpfelte zu einer mit Ammon in grösserem Ueberschusse versetzten Silbernitratauflösung so lange eine Auflösung von Kaliumrhodanid, als noch eine Ausscheidung jener glänzenden Krystall-

schüppchen bemerkbar war. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit ammonhaltigem Wasser gewaschen, rasch zwischen Fliesspapier abgepresst und dann, ohne zu säumen, in ein wohl verschliessbares Gefäss gebracht. Die Analyse ergab die Formel ЄNS,Ag + NH_3 (gef. 58,69—58,63—58,67 Ag, 8,53—9,18—8,72 NH_3; ber. 59,01 Ag, 9,29 NH_3). Ganz ähnliche Zahlen erhielt man durch die Analyse eines Körpers, der durch Zusatz von Ammon zu einer Lösung des Silberrhodanides in Kaliumrhodanid abgeschieden werden kann. Endlich auch noch durch die Analyse einer Verbindung, die durch Auflösen von frischgefälltem Silberrhodanid in überschüssigem Ammon bei Siedehitze und Erkaltenlassen der Lösung dargestellt worden war (9,35—9,50NH_3 und 58,52—58,77 Ag). Die Verbindung ist sehr unbeständiger Natur; sie verliert schon beim Liegen an der Luft ihren Ammoniakgehalt vollständig und zerfällt zu einem amorphen, weissen Pulver von Silberrhodanid; noch rascher zersetzt sie sich unter Einwirkung von Wasser, sowie von freien Säuren; von Ammoniak wird sie unverändert aufgelöst. Der Verf. betrachtet den Körper als *Argyrammoniumrhodanid:* ЄNS,N{HHH Ag. *(Wien. Sitzungsber. LX. 474.)*

Gewinnung des Zinks auf nassem Wege; von O. Jungkann. Das Haupterz der oberschlesischen Zinklager ist bekanntlich kohlensaures Zinkoxyd, welches im Galmei mit Eisenoxyd, Sand und Thon gemischt ist; in den ärmeren Sorten kommen auch Beimengungen von Kalk und Magnesia bis zu 7 p. c. vor. Die durch die Natur des Erzes bedingte Aufbereitungsweise bringt es mit sich, dass eine grosse Menge desselben in Gestalt eines durch Schlemmen gewonnenen feinen Schliechs erhalten wird, der für die übliche Methode der Verhüttung unbrauchbar ist, aber gerade für die Extraction auf nassem Wege sich eignen würde. Versuche, die zu diesem Zwecke mit Ammoniak angestellt wurden, führten nicht zum Ziele, theils wegen der zu geringen Löslichkeit des Zinkoxyds in Ammoniak, theils wegen des zu hohen Preises des letzteren, theils auch wegen des starken Verlustes an wiederzugewinnendem Ammoniak, welches der Thon unauswaschbar festhielt und durch unvermeidliche Verdunstung verloren ging. Weitere Versuche betrafen die Anwendung des Salmiaks beruhend auf dem Principe: $ZnO + 2NH_4Cl = NH_4 + ZnCl,NH_4Cl$ (Ausscheidung des krystallisirten Doppelsalzes und Kochen der Krystalle mit Wasser, wodurch es in ZnCl und 3ZnO,2HO übergeht). Aber auch dieses Verfahren erwies sich als durchaus unwirthschaftlich. Es wurde zwar nur auf je 4 Aeq Zink 1 Aeq. Chlor gebraucht, aber auch hier fand von Seiten des Thones eine starke Verschluckung von Ammoniak statt und in den neuen Extractionslaugen musste der Verlust ersetzt werden. — Eine dritte Versuchsreihe wurde mit Salzsäure angestellt. Man behandelte den Schliech mit einer entsprechenden Menge verdünnter Salzsäure, fällte das in Lösung gelangte Eisen durch gerösteten Galmei und erhielt, wenn nur kein Kalk und Magnesia anwesend waren, eine Lösung von Chlorzink, aus welcher durch Kalkmilch ein ziemlich weisses Zinkoxyd fiel, aber nicht rein genug von Eisenoxyd, um als Zinkweiss unverwerfliche Handelswaare zu sein. Eine Verbesserung wurde darin gesucht, dass die Zinklösung vor ihrer Fällung durch Zinkoxyd mit Chlor behandelt wurde, um das Eisenoxydul in Oxyd überzuführen. Der Erfolg war indess nicht günstig. Uebrigens würde dieses Verfahren, auch wenn die Abscheidung des Eisens möglich wäre, an dem zu hohen Preise der Salzsäure scheitern. — Endlich wurde noch ein Verfahren probirt, welches sich auf die Umsetzung

$$ZnO,CO_2 + CaCl = ZnCl + CaOCO_2 \text{ und } ZnCl + CaO,HO = ZnO,HO + CaCl$$

gründet.

Die Versuche wurden mit einem Schliech von 4—10 p. c. Zinkgehalt und mit Stücken Galmei von 20—27 p. c. angestellt. Es ergab sich, dass bei starker Concentration und starkem Ueberschusse der Chlorcalciumlösung in einer der Siedehitze nahen Temperatur die Ausziehung der Erze am vortheilhaftesten gelingt. Eine Schwierigkeit und ein Nachtheil liegen in der Unmöglichkeit, die Rückstände völlig auszuwaschen von der Chlorcalciumlauge. Indess kann trotzdem dieses Verfahren vortheilhaft werden, wenn das Chlorcalcium zu genügend niederem Preise zu beziehen ist. Wenn man annehmen darf, dass der in so grossen Mengen in Stassfurth gewonnene Tachhydrat ebenso wie Chlorcalcium wirkt, so steht das Extractionsmaterial billig zur Verfügung. Verf. giebt eine genaue Disposition über eine solche Extractionsanlage und eine Kostenberechnung, aus welcher hervorgeht, dass die ärmeren Erze bis zu 10 p. c. Zink vortheilhafter durch Extraction und nachmalige Reduction im Ofen zu Gute zu machen seien, als durch directe Verhüttung. *(Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen Bd. XV, 4: Journ. f. prakt. Chem. Bd. CVI, S. 132.)*

Zur Kenntniss der Verbindungen gepaarter Cyanmetalle mit Ammoniak; von Dr. W. Fr. Gintl. Vor Kurzem hat der Verf. über eine Verbindung des Silberferridcyanids mit Ammoniak *(C.-Bl. 1870. 185.)* berichtet, und im Anschlusse hieran giebt er neuerlich Mittheilungen über eine analoge Verbindung des *Silberferrocyanids* mit Ammoniak. Wird zu einer mit Ammon im Ueberschusse versetzten Lösung von Silbernitrat Kaliumferrocyanid hinzugefügt, so entsteht sofort ein schwerpulveriger, weisser, deutlich krystallinischer Niederschlag, der im Wasser, selbst in kochendem, äusserst schwer löslich ist und sich auch in einem grossen Ueberschusse von Ammon nur sehr spärlich auflöst. Denselben Körper erhält man durch Einwirkung von Ammon auf feuchtes Silberferrocyanid und endlich durch längere Zeit fortgesetztes Digeriren des früher beschriebenen Silberferridammoniaks mit einem grossen Ueberschusse von Ammon, wobei jenes unter gleichzeitiger Entwickelung von Stickgas reducirt wird. Auf Veranlassung des Verf. hat Louis Tollos eine

Analyse dieses Körpers ausgeführt und das Material dazu folgendermassen bereitet. Eine mässig verdünnte Auflösung von Silbernitrat wurde mit soviel Ammon versetzt, bis die Anfangs auftretende braune Trübung der Flüssigkeit eben wieder verschwand und dann so lange mit verdünnter Kaliumferrocyanidlösung versetzt, als noch das Entstehen eines Niederschlages bemerkbar war. Dieser wurde abfiltrirt, mit ammonhaltigem Wasser gewaschen und nachdem er durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Hauptmasse der zurückbehaltenen Flüssigkeit befreit worden war, endlich im Vacuum über Aetzkalk getrocknet. Der Körper bildet ein völlig weisses krystallinisches Pulver von nicht starkem, aber deutlich wahrnehmbarem Geruche nach Ammon, den er erst nach langem Liegen an der Luft oder nach einiger Zeit beim Erhitzen verliert. Bei 100° oder wenige Grade drüber, bleibt er unverändert; bei stärkerem Erhitzen wird er unter beginnender Zersetzung bald braun und verglimmt endlich. Bei der Analyse ergab sich die Formel $Cy_6FeAg_4 + 2\ NH_3 + 6$ aq (gef. 8.26—7,19 Fe,3,89—3,90—3,78—3,94 NH_3; 59,89—59,45—58,84 Ag; ber. 7,65 Fe, 4,64 NH_3, 59,02 Ag). Die Analyse eines durch Einwirken von Ammoniak auf Silberferrocyanid entstehenden Körpers führte, wie Verf. angiebt, zu einem übereinstimmenden Resultate. Diese Angabe steht in Widerspruch zu der von Wittstein über das Verhalten des Silberferrocyanids gegen Ammoniak: „Denn da durch Einwirkung von Ammoniak auf Silberferrocyanid die in Rede stehende Verbindung entsteht, von welcher es sicher gestellt ist, dass sie sowohl in Wasser als auch in überschüssigem Ammon nur sehr spärlich löslich ist, so kann offenbar beim Behandeln von dem durch Kaliumferrocyanid in Silbersalzlösungen entstehendem Niederschlage mit Aetzammoniak keine Lösung desselben erfolgen und der Versuch, aus dem Wittstein den Schluss zog, dass das Silberferrocyanid sich in Aetzammoniak zu einer opalisirenden Flüssigkeit auflöse, muss mindestens nicht mit Silberferrocyanid angestellt worden sein." — Ueber die Constitution stellt der Verf. ohne bestimmte Erklärungen zu geben, die Möglichkeit auf, den Körper als ein wasserhaltiges *Argyrammonium-Siberferrocyanid* aufzufassen.

$$(Cy_6Fe)Ag_2 + N_2\{H_2H_2H_2Ag_2 + 6\ \text{aq oder}$$
$$Cy_3FeAg + N\{HHHAg + 3\ \text{aq}.$$

(Wiener Sitzungsber. LX. 470.)

Ueber die Ausführung des Bessemerprocesses unter Hochdruck. Gewisse reinere Sorten von schwedischem Holzkohlenroheisen, sowie manche Sorten von englischem hellgrauen Hämatitroheisen erzeugen beim Frischen im Bessemerschen Converter unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht diejenige Hitze, welche erforderlich ist, um die ganze aus dem Roheisen dargestellte Stahlmasse bis zu ihrem Vergiessen in die Form vollständig in flüssigem Zustande zu erhalten, sodass in der Giesspfanne mitunter *Schalen* von erstarrtem Stahle zurückbleiben. Für solche Fälle hat sich Bessemer vor Kurzem ein Verfahren patentiren lassen, nach welchem der Umwandlungsprocess des Roheisens unter höherem Drucke ausgeführt wird. Der Converter wird in grosser Stärke hergestellt, alle Falzen und Fugen werden möglichst dicht vernietet und verstrichen. Die Oeffnung ist kreisförmig, enger als bei den gewöhnlichen Umwandlungsgefässen und mit einem einfachen Ring von gut gebranntem, feuerfestem Thone (oder auch einem Gemenge von Thon und Graphit) gefüttert. In diese Oeffnung hinein passt ein conischer Stopfen aus feuerfestem Thone, der mittels einer eisernen Stange von aussen her in die Oeffnung eingesetzt werden kann. Je nachdem man ihn mehr oder weniger tief einschiebt, wird den entweichenden Gasen der Weg mehr oder weniger verengert und dadurch der Druck im Innern des Converters mehr oder weniger gesteigert.

Wenn man geschmolzenes oder ungeschmolzenes Roheisen oder gefeintes Eisen mit Hülfe von Kali- oder Natronsalpeter oder anderen oxydirenden Salzen ganz oder theilweise entkohlt, so wird durch die sich entwickelnden Gase eine grosse Menge Wärme absorbirt und latent, wodurch das Metall das Streben erhält, rasch zu erstarren, sodass es die Giessformen nicht gehörig ausfüllen kann. Diesen Uebelstand vermeidet Bessemer dadurch, dass er dem Umwandlungsapparate, der aus starken, gut vernieteten und vollständig abgedichteten Eisen- oder Stahlplatten herzustellen und nöthigenfalls mit starken Eisenreifen zu umlegen ist, oben eine verticale, röhrenförmige enge Mündung giebt, die wie bei dem oben beschriebenen Converter mit einem gut gebrannten Ringe von feuerfestem Thone ausgefüttert ist. In diese Röhre passt ein gleichfalls aus feuerfestem Thone angefertigter langer, schwach conischer Pfropf, der in einem langen in Führungen senkrecht beweglichen Stabe befestigt ist, so dass er durch denselben senkrecht in der Mitte der Gefässmündung erhalten wird, aber mehr oder weniger aus derselben herausgehoben werden kann. Oben ist dieser Stab mit Gewichten beschwert oder durch eine Feder niedergedrückt, so dass die Oeffnung des Umwandlungsgefässes dadurch wie durch ein Sicherheitsventil geschlossen wird. Das Umwandlungsgefäss hat eine seitliche durch einen Thonpfropfen fest zu verschliessende Mündung, in welche man nach Einführung des Salpeters etc. das geschmolzene Eisen bringt, worauf man sofort verschliesst. Alsbald entwickeln sich im Gefässe bedeutende Massen gasförmiger Stoffe, welche sich, anstatt aus dem Converter zu entweichen, rasch in demselben anhäufen, bis der Druck im Innern so stark wird, dass er den Stopfen hebt, worauf die Gase durch die in dieser Weise entstehende kleine ringförmige Oeffnung abziehen. Der Druck wird dabei mit Hülfe der Belastung regulirt. Da hierbei die Verbrennung des im flüssigen Eisen enthaltenen Kohlenstoffs unter einem bedeutenden Drucke erfolgt, so werden die sich entwickelnden gasförmigen Producte in hohem Grade verdichtet, wodurch ihre

Temperatur bedeutend erhöht und die so erzeugte intensive Hitze dem Metall mitgetheilt wird. weshalb dieses länger flüssig bleibt (*Engineering. Januar 1870.*).

Zur Messung des Druckes in solchen Hochdrucköfen hat BESSEMER ein Manometer construirt. welches einem gewöhnlichen Quecksilbermanometer mit geschlossener Röhre gleicht. Das Quecksilbergefäss ist an der Aussenwand des Umwandlungsgefässes befestigt und steht durch ein etwa 1" weites eisernes Rohr mit dem Gasraume in Verbindung. Um zu verhüten, dass die sehr heissen Gase durch Berührung mit dem Quecksilber dieses in nachtheiliger Weise erhitzen oder wohl gar zum Sieden bringen, zweigt BESSEMER von dem eisernen Verbindungsrohre dicht über dem Quecksilbergefässe ein engeres Rohr ab, welches mit dem Windleitungscanal in Verbindung steht und fortwährend einen schwachen Strom kalter Luft zuführt. Dieser hält die heissen Gase beständig kühl. ohne selbst die Angaben des Manometers merklich zu beeinflussen. (*Engineering, Januar 1870, 16.*)

Prüfung des Bieres auf einige fremde Bitterstoffe, nach L. ENDERS. Die Bitterstoffe der Quassia, des Wermuthes und des Bitterklees wurden zunächst nach bekannten Methoden möglichst rein dargestellt und vergleichend mit dem ebenfalls rein dargestellten Hopfenbitter auf ihr Verhalten zu Reagentien geprüft. Folgendes sind die Resultate

	Verhalten zu						
	Wasser	Alkohol	Aether	Chloroform	Tannin	Bleiessig	Silberlösung
Lupulin	wenig löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	unverändert	Niederschlag	nicht reducirt
Absinthiin	"	"	"	"	Niederschlag	kein Niederschlag	reducirt
Menyanthin	"	"	nicht löslich	"	"	"	"
Quassiin	"	"	"	"	"	"	nicht reducirt

Behufs der Untersuchung soll man das Bier zu einem Syrup verdunsten, denselben mit starkem Weingeist mischen, wodurch das Dextrin herausfällt, das Filtrat zum Extrate einengen, dieses wieder in starkem Weingeist lösen, die Lösung zur Entfernung des Zuckers mit Aether mischen, vom braunen Zuckersyrup abfiltriren, das Filtrat durch Verdunsten vom Aether befreien, den Rückstand mit wässrigem Weingeist aufnehmen und dann mit Bleiessig ausfällen. Der hierbei entstandene Niederschlag enthält das Lupulin nebst Hopfenharz. Er wird abfiltrirt, gewaschen, im Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das entstandene Schwefelblei auf einem Filter gesammelt. mit Weingeist nachgewaschen, die vereinigten Flüssigkeiten zur Trockne gebracht, der Abdampfrückstand mit Chloroform extrahirt, der Lösung Wasser zugesetzt und das Chloroform wieder ausgetrieben. Was sich dabei abscheidet, ist Hopfenharz Die von diesem getrennte wässrige Flüssigkeit liefert, wenn sie *Lupulin* (Hopfenbitter) enthält, beim Verdunsten einen bittern, sauer reagirenden, in Weingeist, Aether und Chloroform löslichen Rückstand, dessen wässrig-weingeistige Lösung durch Bleiessig gefällt wird, mit Gerbsäure keinen Niederschlag und mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel giebt — Die von dem Bleiessigniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit, der freie Schwefelwasserstoff durch Erwärmen ausgetrieben, eine wässrige Gerbsäurelösung zugesetzt, der hierdurch erzeugte Niederschlag, welcher die drei übrigen Bitterstoffe enthält, gesammelt, mit Bleiweiss zusammengerieben. eingetrocknet, mit Weingeist ausgekocht, das Filtrat zur Trockne gebracht und mit reinem Aether extrahirt. a. Der ätherische Auszug wird eingetrocknet; der Rückstand ist *Absynthiin*, wenn er folgende Merkmale besitzt: Löslichkeit in Weingeist, sowie in viel heissem Wasser, wässrige Lösung fällbar durch Gerbsäure, nicht durch Bleiessig; mit concentrirter Schwefelsäure angerührt und mit Wasser vorsichtig versetzt, blau-violette Färbung; mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt und gekocht, Silberspiegel. b. Der bei der Behandlung mit Aether unlöslich gebliebene Körper, löslich in Weingeist, fällbar durch Gerbsäure, nicht durch Bleiessig, ist *Menyanthin*, wenn beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung ein Silberspiegel, und *Quassiin*, wenn dabei kein Silberspiegel entsteht. Im ersteren Falle bleibt freilich noch unentschieden, ob neben dem Menyanthiin nicht auch Quasiin zugegen ist. (*Wittsteins Vierteljahrschr. XIX. S. 53.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 17. **Chemisches Central-Blatt.** 27. April 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

J. JAMIN beschreibt eine neue *calorimetrische Methode*, bei welcher, wie bei der von PFAUNDLER *(Wien. Sitzungsber. LIX. 145)*, die Wärme durch einen elektrischen Strom zugeführt wird *(C. r. LXX. 657)*. — Mittels dieses Apparats haben JAMIN und AMAURY in Uebereinstimmung mit HIRN *(C.-Bl. 1870. 241)* gefunden, dass die spec. Wärme des *Wassers* mit der Temperatur zunimmt, und dass in der Nähe von 4° keine Abweichung von dieser Regel wahrnehmbar ist *(a. a. O. 661)*. — Nach REGNAULT nimmt die Wärmecapacität des Wassers, wie die aller Flüssigkeiten, mit der Temperatur zu, aber in geringerem Grade, als die der anderen von R. untersuchten Flüssigkeiten. Zwischen 5 und 25° ist die Zunahme der spec. Wärme des Wassers nahezu proportional der Volumenzunahme desselben Gewichts Wasser, so dass dasselbe Vol. Wasser bei verschiedenen Temperaturen immer dieselbe Wärmecapacität besitzt. Da nun das Wasser zwischen 0 und 8° seiner abnormen Dilatation entsprechende Veränderungen in der Wärmecapacität hätte erleiden können, so hat R. besondere Versuche hierüber angestellt, aber die Abweichungen so gering gefunden, dass sie nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten. *(A. a. O. 664.)*

* BUNGE, N., Elektrolyse einiger chemischen Verbindungen. *(Ber. ch. Ges. III. 295.)*

Nach E. LEFEBVRE bietet eine sehr concentrirte *Chlorcalciumlösung* ganz dieselben *Uebersättigungs*erscheinungen dar, wie eine Glaubersalzlösung; eine Lösung von 350—400 Grm. krystallisirtem Chlorcalcium, CaCl, 6HO, in 50 C.-C. Wasser von 40—50° (oder von 200 Grm. wasserfreiem Chlorcalcium in 250 C.-C. Wasser) kann nach dem Erkalten für sich oder mit Glasstücken geschüttelt werden, ohne dass sie krystallisirt, während ein Chlorcalciumkrystall die Krystallisation einleitet. Bringt man eine übersättigte Chlorcalciumlösung durch Abkühlen zur Krystallisation, so beginnt diese bei 5,8° und die Temperatur steigt auf 28,5°, diejenige, bei welcher das krystallisirte Chlorcalcium in seinem Krystallwasser zerfliesst. Eine übersättigte Chlorcalciumlösung kann spontan Krystalle mit weniger als 6 HO ausscheiden, wenn die Lösung weniger Wasser enthält, als CaCl 6HO entspricht; z. B. blos 45 p. c.; die Lösung scheidet dann bei etwa 15° grosse durchsichtige Tafeln von CaCl, 4HO aus, die von den prismatischen Krystallen des Hydrats CaCl, 6HO ganz verschieden sind; die Mutterlauge krystallisirt nicht beim Schütteln; in Berührung aber mit einem Krystalle von CaCl, 6HO krystallisirt sie und die zuerst erschienenen Krystalle trüben sich. Eine lange Reihe der verschiedensten Salze, welche Verf. aufzählt, bewirkte in übersättigter Chlorcalciumlösung die Krystallisation nicht; dagegen wurde sie hervorgerufen durch krystallisirtes Chlorstrontium, krystallisirtes oder wasserfreies Chlorbarium, chlorsauren Baryt und essigsauren Baryt. Die Wirkung des mit dem Chlorcalcium isomorphen SrCl, 6HO hat nichts Auffälliges. Das wasserfreie Chlorbarium bewirkte die Krystallisation in einigen Augenblicken, das krystallisirte BaCl, 2HO fast sofort, ohne dass es Spuren

Kalk oder Strontian enthielt; es bewirkte die Krystallisation noch, als es einige Stunden auf 60° erhitzt und heiss in die Lösung gebracht wurde; Spuren von Krystallen mit 6 HO konnten in ihm nicht nachgewiesen werden; bei —20° krystallisirtes BaCl enthielt nur 2 HO. Der chlorsaure und essigsaure Baryt können in fester Form oder sehr concentrirter Lösung zugesetzt werden, sie bewirken aber stets erst einen Niederschlag von BaCl, und dieser ist es, der die Krystallisation hervorruft. Bei der Krystallisation des Chlorcalciums findet eine Contraction des Volumens um 0,0832 statt (für 7°), also nahezu um $^1/_{11}$, was um so auffälliger ist, als die Krystalle die Hälfte ihres Gewichts an Krystallwasser enthalten und sich das Wasser beim Festwerden um $^1/_{11}$ ausdehnt. Das schwefelsaure Natron dehnt sich bei 8° um 0,0247 aus, wenn die Lösung 2 Th. Salz auf 1 Th. Wasser enthält, um 0,0272 bei 3 Th. Salz auf 2 Th. Wasser, um 0,0365 bei 1 Salz auf 1 Wasser; die Ausdehnung nimmt also mit der Verdünnung des Salzes zu. *(C. r. LXX. 684.)*

Nach Ad. Lieben giebt *Methylalkohol* mit Jod und Kali kein Jodoform. *(Ann. Chem. Pharm., Suppl. VII. 377.)*

G. Kraemer hat die Nebenproducte des Chlorals näher untersucht und in denselben u. A. die schon von Regnault beschriebenen *gechlorten Chloräthyle* gefunden. Von der niedrigst siedenden Fraction des öligen Products wurde das Chloräthyl möglichst abdestillirt und der stark saure, mit Wasser und Sodalösung gewaschene und mit Schwefelsäure getrocknete Rest durch Fractioniren in 3 Portionen vom Siedep. 60°, 80° und über 100° getrennt. Die beiden ersten Fractionen wurden mit alkoholischer Kalilösung destillirt, gewaschen und getrocknet. Die erste Fraction, das *gechlorte Chloräthyl* Regnault's, erwies sich als identisch mit dem *Chloräthyliden* (Siedep. 60°; Dampfdichte gef. 49,54, ber. 49,50). Die zweite bei 85° siedende Fraction war *Aethylenchlorid* (gef. 71,4 p. c. Cl, ber. 71,8; Dampfdichte gef. 49,9 und 50,3, ber. 49,5), dessen Bildung bei der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl noch nicht beobachtet war. Zweifach gechlortes Chloräthyl, Methylchloroform (Siedp. 75°), das Regnault gewann, konnte Vrf. nicht nachweisen. Gechlortes Aethylchloroform (Siedep. 102°) war gleichfalls nicht vorhanden, dagegen *gechlortes Aethylendichlorid* (Siedep. 115°; gef. 78,9, ber. 79,7 p. c. Cl; Dampfdichte gef. 66,62 und 68,12, ber. 66,75). Dasselbe zersetzt sich mit alkoholischer Kalilösung schon in der Kälte zu *zweifach gechlortem Aethylen*, dessen Siedep. Verf auf 37 feststellte; das wasserklare Destillat trübt sich schon nach einer Stunde und verwandelt sich zuletzt in eine in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast vollkommen unlösliche weisse amorphe Masse; diese Polymerisation wurde von Hofmann auch beim Bromvinyl (einfach gebromtem Aethylen) beobachtet, und scheint den substituirten Aethylen überhaupt eigenthümlich zu sein. (Dampfdichte des schon trüben Products gef. 49,35, ber. 48,50; gef. 73,06 p. c. Cl, ber. 73,20.) Höher gechlorte Producte fand Verf. nicht auf, doch scheinen sie vorhanden zu sein; aus nicht mit Schwefelsäure gewaschenem Material hat Verf. bis 150° und darüber siedende Körper erhalten. *(Ber. ch. Ges. III. 257.)* — Das Chloräthyliden lieferte Kraemer beim Erhitzen mit Ammoniaklösung auf 160° eine bei 180—182° siedende ölige Basis, *Collidin*, $\Theta_8H_{11}N$, die Baeyer *(C.-Bl. 1870. 14)* aus dem Aldehydammoniak erhalten hat. Verf. nimmt an, dass der Bildung desselben eine Condensation des Chloräthylidens $\Theta_2H_4Cl_2$ zu $\Theta_8H_{11}Cl_3$, aber keine Aldehydbildung vorangegangen sei; bei 180° condensirt sich das Chloräthyliden in der That, unter Abspaltung von Salzsäure. *(A. a. O. 262.)*

Als P. C. Marquart die von der Darstellung von Aethylamin aus Bromäthyl und Ammoniak herrührende, mit Aetzkali versetzte Lauge mit Brom neutralisirte, fiel *Teträthylammoniumtribromid*, $N(\Theta_2H_5)_4Br_3$, in orangerothen Flocken. Bei Zusatz von Bromwasser zu einer wässrigen Lösung von Teträthylammoniumbromid fällt gleichfalls das Tribromid, das bei Zusatz von mehr Brom in Pentabromid überzugehen scheint; letzteres verliert schon beim Liegen an der Luft Brom und wird wieder zu Tribromid. Das Tribromid krystallisirt aus Alkohol in schönen hell orangerothen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, aber in Chloroform nur in bestimmtem Verhältnisse. Es schmilzt bei 78° ohne Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Pentabromid konnte weder durch Zersetzung von trockenem Brom zu trockenem Tribromid, noch von Brom zur alkoholischen oder Chloroformlösung des Tribromids mit Bestimmtheit erhalten werden. Alkoholische Jodlösung oder Jod-Jodkaliumlösung oder Jodkaliumlösung allein verwandelt das Tribromid in Trijodid. Darnach wäre der Stickstoff siebenatomig. Das Tribromid der Methylbase zersetzt sich sehr leicht, zeigt aber entschieden Neigung zur Bildung eines Pentajodids. Beim Behandeln einer wässrigen Lösung der Methylbase mit Chlor konnte kein Polychlorid erhalten werden. *(Ber. ch. Ges. III. 284.)*

Mohr, Fr., Ueber den chemischen Vorgang bei der Aetherification durch Salzsäure. *(N. Rep. Pharm. XIX. 156.)* — A. Ladenburg hat sich überzeugt, dass reiner *Essigäther mit Natrium keinen Wasserstoff* entwickelt; die Einwirkung zwischen beiden Substanzen geht selbst bei 100° nur langsam vor sich. *(Ber. ch. Ges. III. 305.)*

Bei der Einwirkung von Cyankalium auf *Monochloraceton* bei gewöhnlicher Temperatur erhielt L. Glutz *Monocyanaceton*, $\Theta H_3.\Theta\Theta.\Theta H_2\Theta N$, ein braunes krystallinisch erstarrendes Oel, das sich wenig in kaltem Wasser löst, leicht in heissem Wasser, Alkohol und

Aether; Schmelzp. 166°. Die Alkalien und alkalischen Erden geben mit ihm nicht Acetylessigsäure, sondern spalten Blausäure ab. Concentrirte Jodwasserstoffsäure giebt mit ihm eine krystallinische Verbindung. Die Auflösung desselben in verdünnter Schwefelsäure scheidet bei 40—50° eine ölige Flüssigkeit ab, die sich vom Cyanaceton durch ihren bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt (weit unter 100°) unterscheidet. Neutrales schwefligsaures Salz giebt mit Monochloraceton eine Sulphosäure. Concentrirte Salpetersäure bildet aus dem Monochloraceton eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, gut krystallisirende Verbindung $C_3H_4ClNO_2$, deren wässerige Lösung beim Erwärmen penetrante, den Gaumen reizende Dämpfe ausstösst und beim Verdunsten im trocknen Vacuum weisse, oft gelbliche, durcheinander geschobene Krystalle absetzt; sie verbrennt ohne zu verpuffen. Alkoholische Ammoniaklösung bildet mit Monochloraceton Salmiak und einen in Wasser unlöslichen Körper vom Geruche des Naphtylamins (*J. pr. Ch.* [2] *1. 141.*).

Berthelot hat Untersuchungen über das *Trichlorhydrin und seine Isomeren* angestellt. Körper von der Zusammensetzung des Trichlorhydrins $C_6H_5Cl_3$ sind erhalten worden bei der Einwirkung des Chlors auf Propylenwasserstoff (Schorlemmer), auf Propylenchlorür (Cahours), Acetonmonochlorhydrin C_6H_5Cl (Linnemann), Isopropyljodwasserstoffäther (Linnemann), Allyljodwasserstoffäther (Oppenheim), bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Acrolein (Geuther) u. s. w. Ueber die Identität oder Verschiedenheit dieser Isomeren konnte ihre Umwandlung in Glycerin Aufschluss geben. Das Trichlorhydrin aus Glycerin gab bei der Behandlung mit den Alkalien oder mit feuchtem Silberoxyd nur schlechte Resultate, dagegen ging es zu einem grossen Theil in Glycerin über bei 25—30stündigem Erhitzen mit seinem 20fachen Gewichte Wasser auf 160°; ein anderer Theil verwandelte sich in Polyglycerinchlorhydrin; endlich erschwerte die Eigenschaft der chlorhaltigen Körper, durch Austausch des Chlors gegen Sauerstoff in Säuren überzugehen, die vollständige Rückbildung des Glycerins aus Trichlorhydrin. Das bei 155° siedende Trichlorhydrin wird durch Kalilauge in Epidichlorhydrin $C_6H_4Cl_2$ (Siedep. 101°) und dieses in sein Chlorür $C_6H_4Cl_4$ (Siedep. 164°) verwandelt. *Acetonmonochlorhydrin* nun gab bei der Behandlung mit trocknem Chlor bei 0° ein Trichlorid $C_6H_5Cl_3$ vom Siedep. 140—145° und ein Chlorid $C_6H_4Cl_4$ vom Siedep. 161—166°, die beim Erhitzen mit Wasser auf 160° keine Spur Glycerin lieferten, ebensowenig wie das bei 170° siedende Bromür $C_6H_5ClBr_2$. Die chlorhaltigen Abkömmlinge des Acetons sind also nicht mit denen des Glycerins identisch, aber auch nicht mit denen des Propylens; das Propylenchlorür $C_6H_6Cl_2$ siedet bei 104°, das Acetondichlorhydrin, sein Isomeres bei 70°; das Chlorpropylenchlorür $C_6H_5Cl_3$ siedet bei 170°, das Acetonmonochlorhydrinchlorür bei 140°; das Dichlorpropylenchlorür $C_6H_4Cl_4$ bei 195—200°, das Chloracetonmonochlorhydrinchlorür bei 165°. Die Siedpunktsdifferenz der Isomeren dieser zwei Reihen beträgt also 30—35°, während die der beiden Verbindungen C_6H_5Cl auffälliger Weise viel näher an einander liegen, was auch für die verschiedenen Verbindungen $C_6H_4Cl_2$ und $C_6H_4Cl_2Br_2$ der Fall ist. Ferner führte Vf. den *Isopropyl*jodwasserstoffäther (aus Aceton) durch Chlor in den Isopropylchlorwasserstoffäther C_6H_7Cl über und erhielt aus diesem durch Behandeln mit trocknem Chlor $C_6H_5Cl_3$ (Siedp. 150—160), eine krystallinische kampherähnliche bei 145° schmelzende, bei 180—190° siedende Substanz $C_6H_4Cl_4$ von der Dichte 1,55 und einen flüssigen Rückstand ($C_6H_3Cl_5$?). Die Trichlorverbindung lieferte beim Erhitzen mit Wasser auf 170° keine Spur Glycerin, war also nicht Trichlorhydrin, sondern ihm blos isomer. Die Tetrachlorverbindung ist gleichfalls nur isomer mit dem Chlorür des Epidichlorhydrins (flüssig, Siedp. 164°), des Chloracetonmonochlorhydrins (Siedp. 165°), des Dichlorpropylens (flüssig, Siedp. 195—200°), sowie mit dem Tetrachlorpropylenwasserstoff (krystallinisch, Siedp. 200—205°, Schorlemmer) und wahrscheinlich mit dem Tetrachlorallylen. *Propylenwasserstoff*, der aus dem Cyanwasserstoffäther und Jodwasserstoff bei 280° dargestellt worden war, wurde nach Schorlemmer mit Chlor behandelt; er gab zwei chlorhaltige Körper, $C_6H_6Cl_2$ (Siedp. 100°) und $C_6H_5Cl_3$ (Siedp. 150—160°); der erstere wurde auf's Neue chlorirt und das Product sowie $C_6H_5Cl_3$, jedes für sich, mit Wasser auf 170° ererhitzt. Glycerin wurde nicht in nachweisbarer Menge erhalten, doch blieb das Resultat wegen zu geringer Mengen der angewandten Substanz zweifelhaft. Es bestehen also mindestens fünf isomere Reihen: die chlorhaltigen Abkömmlinge des Propylenwasserstoffs C_6H_8, welche wahrscheinlich die des normalen Propylchlorwasserstoffäthers umfassen; die Abkömmlinge des Propylenchlorhydrats $C_6H_6.HCl$ (Isopropylchlorwasserstoffäther), die Abkömmlinge des Chlorürs des normalen Propylens $C_6H_6.Cl_2$, das dem Aethylenchlorür und dem zweiatomigen Alkohol entspricht; die Abkömmlinge des Acetondichlorhydrins und die Abkömmlinge des dem Glycerin (dem normalen dreiatomigen Alkohol) entsprechenden Trichlorhydrins $C_6H_5.Cl_3$. Um diese Uebersicht vollständig zu machen, müssten noch verglichen werden die Abkömmlinge des Allylchlorwasserstoffäthers, die beiden Akroleinchlorhydrine, die beiden Allylchlorhydrate $C_6H_4.HCl$ und $C_6H_4.2HCl$, die beiden Allylenchlorür $C_6H_4Cl_2$ und $C_6H_4Cl_4$ u. s. w. Durch eine Metamerie dieser Art unterscheidet sich das Tribromhydrin, welches Vf. und De Luca aus dem Glycerin erhielten, von dem aus Allyljodwasserstoffäther dargestellten Isotribromhydrin; diese Metamerien verschwinden manchmal unter dem Einflusse leichter Abänderungen in den Darstellungs-

bedingungen, wie aus den Untersuchungen Verf.'s über die Terebenthenchlorhydrate, denen von Beilstein und Limpricht über die Chlortoluole, von Lauth und Grimaux über die Bromtoluole, von Reboul *(C. Bl. 1870. 177.)* über Bromäthylen etc. hervorgeht. Auf Verhältnisse dieser Art führt Verf. nun auch die von seinen eigenen abweichenden Resultate zurück, welche Henry *(C. Bl. 1870. 242.)* bei der Darstellung des Tribromhydrins erhalten, und hält seine Beobachtungen denen Henry's gegenüber aufrecht *(C. c. LXX. 681.)*

Schwefelsaures *Diazobenzol* entwickelt nach W. Hoffmeister beim Behandeln mit überschüssigem Phenol Stickstoff und es entsteht eine dicköllige Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruche. Wird diese mit Natronlauge behandelt und mit Wasserdampf destillirt, so geht ein hellgelbes in Wasser untersinkendes, bei 250—255° siedendes Oel über, das die Zusammensetzung des *Phenyläthers* besitzt. Es erstarrt nach einiger Zeit vollständig; die langen farblosen Nadeln schmelzen bei 28° *(J. pr. Ch.* [2] *I. 143.)* — Wird das Goldsalz der *Diazobenzoësäure* $Ɵ_7H_4N_2Ɵ_2$,HCl,$AuCl_3$ in Alkohol mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht nach P. Griess neben Benzoësäure und Chlorbenzoësäure eine neue Säure, $Ɵ_7H_6SƟ_2$ (ber. 54,54 Ɵ, 3,90 H, 20,78 S) oder $Ɵ_{14}H_{10}S_2Ɵ_4$ (ber. 54,91 Ɵ, 3,27 H, 20,91 S; gef. 54,71 Ɵ und 3,58 H, 54,79 Ɵ und 3,49 H, 20,54 S); sie löst sich selbst in kochendem Wasser nur spurenweise, auch in kaltem Alkohol ziemlich schwer, leicht dagegen in heissem; weisse Nadeln oder lancettförmige Blättchen; Schmelzp. 242°. Von heisser Salpetersäure wird sie unter Entwicklung rother Dämpfe und unter Bildung vermuthlich zweier neuen Säuren zersetzt. Das schwer lösliche Bariumsalz bildet weisse Krystallwarzen (gef. 30,63 und 30,72% Ba, ber. 30,92), das Silbersalz einen gelblich weissen schleimigen Niederschlag. Ob diese Säure mit der Dihydrobenzoësäure von Hübner und Upmann *(Zeitschr. Ch.* [2] *V. 553)* identisch ist, bleibt noch unentschieden. Die neue Säure entsteht auch in kleinen Mengen bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die wässerige Lösung von Salpetersäure-Diazobenzol neben einer schwefelhaltigen amorphen von sehr hohem Atomgewichte. — Bei mehrtägiger Digestion von Salpetersäure-Diazobenzoësäure mit kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Baryt entsteht neben einer braunen amorphen Säure und viel Oxybenzoësäure die Säure $Ɵ_7H_6Ɵ_3.Ɵ_7H_4N_2Ɵ_2$; sie bleibt ungelöst, wenn man den Salzsäureniederschlag der Flüssigkeit mit Alkohol behandelt, welcher die braune Säure löst. Goldgelbe Nadeln, in kaltem Alkohol schwer, in kochendem Alkohol und Aether leicht, in siedendem Wasser wenig löslich; verbrennt mit schwacher Verpuffung; ihr Silbersalz, $Ɵ_{14}H_8N_2O_5,Ag_2$, bildet einen gelben schleimigen Niederschlag; die Säure ist isomer mit der Oxazobenzoësäure. — Die Säure $Ɵ_7H_6Ɵ_3.2Ɵ_7H_4N_2Ɵ_2$ entsteht bei der Digestion von Salpetersäure-Diazobenzoësäure mit kalter Sodalösung; der Salzsäureniederschlag enthält sie neben einer kleinen Menge der erwähnten braunen Säure; braunrothe Körner oder kurze dicke Nadeln, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Alkohol; ihr Silbersalz, $Ɵ_{21}H_{10}N_4Ɵ_7,Ag_4$, bildet einen braunrothen Niederschlag. Die Bildung der beiden Säuren erfolgt nach $2Ɵ_7H_4N_2Ɵ_2 + H_2Ɵ = Ɵ_{14}H_{10}N_2Ɵ_3 + N_2$; $3Ɵ_7H_4N_2Ɵ_2 + H_2Ɵ = Ɵ_{21}H_{14}N_4Ɵ_7 + N_2$; die Umsetzung ist ganz ähnlich der des Diazobenzols durch dieselbe Reagentien *(J. pr. Ch.* [2] *I. 102.)*

Zur Darstellung von *Naphtylamin* reducirte M. Ballo Nitronaphtylamin mit Essigsäure und Eisen und destillirte aus der mit Natronlauge übersättigten Masse das Naphtylamin mit den Wasserdämpfen über; sehr schön krystallisirtes Naphtylamin erhielt Verf. aus seiner Lösung in Anilin, in welchem es sich leicht löst. Dinitronaphtol stellt Verf. dar durch Mischen von 1 Th. Naphtylamin mit 4—6 Th., Salpetersäure von 1,35 Dichte; beim Kochen des Products mit Wasser scheidet sich unter Stickstoffentwicklung noch mehr Farbstoff ab *(C.-Bl. 1870. 50).* Die durch Zusatz von Salzsäure blau und dann grün gewordene alkoholische Lösung des Farbstoffs, der beim Erwärmen von Monobromnaphtalin oder Naphtylamin mit Fuchsin entsteht *(C.-Bl. 1870. 84)*, wird durch Zusatz von Kali und selbst von Alkohol wieder blau und violet; überschüssige Kalilauge färbt die violette Flüssigkeit braun und Wasser fällt dann weisse Flocken, die an der Luft kupferroth werden und Metallglanz annehmen. Dem cantharidengrünen Farbstoffe (aus Bromnaphtalin) ist ein kupferrother Farbstoff beigemengt, den man erhält, wenn man den grünen Farbstoff mit concentrirter Säure behandelt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und den Niederschlag mit kaltem Alkohol auswäscht; der rothe Farbstoff, der dabei zurückbleibt, löst sich schwer aber mit schön blauer Farbe in Alkohol und färbt Seide ebenso. Dieses nach Verf. ohne Zweifel höher naphtalirte Rosanilin scheint sich aus Fuchsin und Naphtylamin reichlicher zu bilden. Das beschriebene Violet stimmt auch in seinem Verhalten gegen Ammoniak mit dem Hofmann'schen Violet überein *(Ber. ch. Ges. III. 288.)*. — Bei der Destillation von *Nitronaphtalin* mit Zinkstaub geht nach W. H. Dobb zuerst (bis 150°) unverändertes Nitronaphtalin über, dann neben diesem in geringer Menge ein rother harziger Körper, dessen granathrothe alkoholische Lösung violet fluorescirt, und über 300° sublimirt *Azonaphtalin*, $Ɵ_{20}H_{14}N_2$, in langen feinen hellcitronengelben Nadeln, die sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen, schwer in Chloroform, etwas leichter in Schwefelkohlenstoff. Verdünnte Säuren greifen die Substanz nicht an, von conc. Salzsäure wird sie vorübergehend roth gefärbt, ohne sich zu lösen; conc. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sie mit tiefrother Farbe, Wasser

scheidet gelbe Flocken ab. Schmelzp. 280°, Erstarrungsp. 274°. Sublimirt unzersetzt. *(Ber. ch. Ges. III. 291.)*

* *Schwefelcyanäthyl* verhält sich nach L. GLUTZ gegen Jodphosphor und Wasser ähnlich wie gegen Salzsäure (HOFMANN); es zerfällt in Aethylmercaptan, Carbonylsulphäthyl $CO(S^{iv}C_2H_5)_2$, Kohlensäure, Jodammonium und eine jodhaltige Substanz, vielleicht $(C_2H_5,H_2)SJ$. — *Schwefelcyanäthylen*, $C_2H_4(SCN)_2$, das man leicht erhält durch Kochen von Rhodankalium und Aethylenbromid in alkoholischer Lösung, giebt beim Behandeln mit Jodphosphor und Wasser neben Kohlensäure und Jodammonium *Rhodanäthylsulphinjodür* $(C_2H_4SCN,H_2)S^{iv}J$, zolllange, in Wasser und in Alkohol lösliche Prismen, die mit Ammoniak eine krystallinische Verbindung bilden. Durch die fixen Alkalien wird die Substanz zersetzt. Beim Behandeln von Schwefelcyanäthylen mit Zinn und Salzsäure entsteht das schwer lösliche Zinndoppelsalz des Rhodanäthylsulphinchlorürs $[(C_2H_4SCN)SH_2Cl]_2 + SnCl_2$, beim Kochen des Schwefelcyanäthylens mit HCl Rhodansulphinchlorür, feine, strahlig gruppirte Blättchen, das mit Platinchlorid ein krystallinisches gelbrothes Salz bildet. Vom Rhodanäthylensulphinoxyd wurden ferner dargestellt das salpetersaure, schwefelsaure, rhodanwasserstoffsaure und chromsaure Salz, das Oxydhydrat selbst konnte jedoch nicht erhalten werden. Die zweite Rhodangruppe wird weder durch Zinn und Salzsäure noch durch starke Jodwasserstoffsäure angegriffen. Verf. erkennt daher den beiden Rhodanen im Schwefelcyanäthylen ungleiche Functionen zu und betrachtet das Schwefelcyanäthylen als ein Schwefelcyanäthyl, in welchem ein Wasserstoff durch Rhodan (SCN) ersetzt ist: $(CH_2SCN)'H_2\}CSCN$, als Rhodanäthylschwefelcyanür; in demselben kann das äussere Rhodan durch andere Gruppen, z. B. $H_2S^{iv}J$ ersetzt werden, worin zwei Affinitäten des vierwerthigen Schwefels durch Wasserstoff direct befriedigt sind. Wird Schwefelcyanäthylen mit saurem schwefligsauren Natron im Ueberschusse gekocht, so wird Rhodanwasserstoff und Blausäure frei und es scheidet sich ein Natronsalz $CNS_3H_4Na_3O_{10}$ ab, das auf die Elemente eines Mol. $CONH$ die Elemente von $3SO_3NaH$ enthält; das Salz zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser, entwickelt aber erst bei 100° mit Säuren schweflige Säure. Aus den Mutterlauge fällt Alkohol *schwefeläthylenschwefligsaures* Natron $C_4H_{10}S_9Na_4O_{12}$; das sich schon bei 90° zu zersetzen beginnt und beim Erwärmen mit Schwefelsäure schweflige Säure entwickelt. Verf. nimmt an, es seien in dem Salze 2 Mol. $C_2H_4(S_2O_3Na)_2$ durch ein Atom Schwefel vereinigt und diese Gruppe mit 2 Mol. Krystallwasser [?] in Verbindung *(J. pr. Ch.* [2] *I. 108; Ann. Ch. CLIII. 310.)*

A. W. HOFMANN und O. OLSHAUSEN haben Untersuchungen mit dem *Cyanätholin* (dem wahren, auf den Typus Wasser beziehbaren Aether der Cyansäure) und seinen Verwandten angestellt. Eine mit Chlorcyan gesättigte Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol hinterlässt nach Entfernung des gebildeten Kochsalzes beim Verdunsten ein braunes, krystallinisch erstarrendes Oel, aus welchem Aether feine Nadeln löst, während rhombische Tafeln zurückbleiben. Die Nadeln sind der wahre *Cyanursäure-Methyläther*, $(CN)_3(CH_3)_3\}O_3$, Schmelzp. 132°, Siedep. 160—170°; beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert er Cyanursäure und Methylalkohol. Das Destillat desselben erstarrt zu kurzen dicken Prismen, die mit Kalihydrat Methylamin und Kohlensäure liefern, also das Methylcyanuret von WURTZ, $(CO)_3(CH_3)_3\}N_3$, darstellen. Die rhombischen Tafeln sind der *Amidocyanursäure-Dimethyläther*, $C_3N_3(CH_3O)_2(H_2N)$; sie sind geruch- und geschmacklos, schmelzen bei 212°, lösen sich in kaltem Wasser viel schwerer als der Cyanursäureäther, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, fast nicht in kaltem Aether. Das Silbersalz, $C_5H_8N_4O_2,AgNO_3$, bildet schöne Nadeln. Die Amidosäure entsteht offenbar in Folge eines geringen Wassergehalts des Holzgeistes. Beim Erhitzen des erwähnten Methyläthers mit Ammoniak tritt wie bei derselben Behandlung des Amidoäthers Methylalkohol aus, und entsteht ein Gemenge wahrscheinlich von Abkömmlingen der Amidocyanursäure. Natriumäthylat gab mit Chlorcyan oft ein Oel (Cyanätholin), oft sofort schon Krystalle, ein Gemenge von *Amidocyanursäure-Diäthyläther* und *Diamidocyanursäure-Aethyläther*. Der erstere, durch häufiges Umkrystallisiren rein erhalten, bildet zarte weisse Prismen vom Schmelzp. 97°, löst sich in Alkohol und in Aether, und giebt die in Nadeln krystallisirenden Salze $2C_7H_{12}N_4O_2,AgNO_3$ u. $C_7H_{12}H_4O_2.AgNO_3$. Derselbe Aether entsteht auch bei mehrstündigem Erhitzen von Cyanätholin mit wässrigem Ammoniak. Der zweite Aether setzte sich aus der ammoniakalischen Lösung der ersteren nicht ganz reinen Verbindung in weissen, bei 190—200° schmelzenden, in Alkohol weit schwerer löslichen Krystallen ab; er giebt ein Silbersalz in feinen Nadeln. Das Product aus Chlorcyan und Natriumamylat ist ölförmig, destillirt bei etwa 200° nicht ohne Zersetzung; das letzte Destillat erstarrt zu weissen seidenglänzenden Nadeln. Mit Natriumphenylat gab Chlorcyan das in langen feinen Nadeln krystallisirende, bei 224° schmelzende, vom Isocyanursäurephenyläther (s. unten) verschiedene Phenylcyanurat, $C_3N_3(C_6H_5O)_3$. *(Ber. ch. Ges. III. 269.)*

Wie der Monäthylsulphoharnstoff beim Entschwefeln mit Blei- oder Quecksilberoxyd Triäthylmelamin giebt *(C.-Bl. 1869. 1001)*, so erhielt A. W. HOFMANN aus Monomethylsulphoharnstoff, $CH_3(CH_3)N_2S$, das *Trimethylmelamin*, $C_3H_3(CH_3)_3N_6$, das aus Wasser und aus Alkohol in feinen farblosen Prismen krystallisirt, die stark alkalisch reagiren, sich beim

Erhitzen ohne vorher zu schmelzen verflüchtigen und ein in Wasser und in Alkohol ziemlich unlösliches Platinsalz, $C_3H_3(CH_3)_3N_6,2HCl,PtCl_4$, geben; Salzsäure spaltet von ihm Ammoniak ab, ohne dass das zunächst auftretende Trimethylammelin nachgewiesen werden konnte. Monamylsulphoharnstoff (Schmelzp. 93°) gab *Triamylmelamin*, einen stark alkalischen zähen, in Wasser und Salzsäure unlöslichen Syrup; die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes lieferte die Platinverbindung als Haufwerk gelber, in Wasser, weniger in Alkohol löslicher Krystalle; beim Kochen mit Salzsäure trat auch hier Ammoniak aus. Der Bildung der substituirten Melamine geht die Bildung der substituirten Cyanamide voraus; die directen Entschwefelungsproducte sind nicht alkalisch, krystallisiren nicht und geben keine krystallinischen Platinsalze; erst nach mehrmaligem Eindampfen auf dem Wasserbade erlangt das Product plötzlich die Eigenschaften der substituirten Melamine. Aus Aethylamin und Chlorcyan dargestelltes Aethylcyanamid verhält sich in der That ganz wie das directe Entschwefelungsproduct und verwandelt sich erst bei wiederholtem Eindampfen in Triäthylmelamin. Cahours und Cloëz fanden, dass das Aethylcyanamid bei der Destillation ein bei 190° siedendes *Diäthylcyanamid*, $CN(C_2H_5)_2N$, und eine feste krystallinische Basis, $C_2H_3(C_2H_5)N_4$, gab, die Verf. als *Aethyldicyandiamid* bezeichnet; sie sind offenbar Zersetzungsproducte des Triäthylmelamins. Beim einfachen Aufkochen mit Salzsäure verwandelt sich das Triäthylmelamin in *Triäthylammelin*, $C_3H_2(C_2H_5)_3N_5O$, bei mehrstündiger Digestion mit Salzsäure im geschlossenen Rohre in *Cyanursäureäthyläther*, $C(C_2H_5)_3N_3O_3$; das zwischen beiden liegende *Triäthylammelid*, $C_3H(C_2H_5)_3N_4O_2$, konnte nicht gefasst werden. Monophenylsulphoharnstoff giebt beim Entschwefeln zunächst amorphes Phenylcyanamid, das allmälig, wenn auch nur theilweise, krystallinisch wird; die Krystalle lösen sich sehr leicht in Alkohol und in Aether, schwer in Wasser, nicht in Salzsäure, geben kein Platinsalz und schmelzen bei 36—37°. Nach längerer Zeit, je reiner desto schneller, verwandelt sich dieses Phenylcyanamid in das bei 162—163° schmelzende *Triphenylmelamin*, in kaltem Wasser unlösliche, in heissem sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen; das Platinsalz, $C_3H_3(C_6H_5)_3N_6,2HCl,PtCl_4$, ist ein gelber, gut krystallisirender Niederschlag. Das Phenylcyanamid von Cahours und Cloëz verhält sich in allen Stücken wie das directe Entschwefelungsproduct des Monophenylsulphoharnstoffs. Eine salzsäurehaltige alkoholische Lösung von Triphenylmelamin scheidet nach kürzem Kochen beim Erkalten *Cyanursäure-Phenyläther* ab, farblose, bei 264° schmelzende Prismen, die in kaltem und heissem Wasser unlöslich sind, sich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, auch in Aether lösen und sich zum grossen Theile unzersetzt verflüchtigen, ohne Cyansäure-Phenyläther (Carbanil) zu liefern. Das Phenylcyanurat ist offenbar identisch mit dem Körper, den Verf. durch Polymerisation des Phenylcyanats mit Triäthylphosphin erhalten hat. *(Ber. ch. Ges. III. 264.)*

N. Lubavin hat gefunden, dass die Schiel'sche *Chloralursäure*, die sich beim Schütteln von Harnsäure mit einer gesättigten Lösung von chloriger Säure bilden soll, ein Gemenge von Salmiak mit Parabansäure ist. Der Barytniederschlag der Chloralursäure war frei von Chlor und gab beim Zersetzen mit Schwefelsäure *sauren oxalsauren Harnstoff*, $CON_2H_4.C_2H_2O_4 + H_2O$, lange, dünne, glänzende Blättchen, die im Wasserbade sowie über Schwefelsäure ihre Flüchtigkeit verlieren, stark sauer schmecken und sich leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen. Den Schmelzp. des Harnstoffs fand Verf. bei 132° (nicht 120°, wie die Lehrbücher angeben). *(Ber. ch. Ges. III. 303.)*

Neben dem Bryonin kommt in den Knollen von *Bryonia dioica* eine Substanz vor, *Bryonicin*, das nach L. de Koninck und P. C. Marquart aus Alkohol in platten verwachsenen Nadeln krystallisirt, weder saure noch alkalische Reaction besitzt, sich in kaltem Wasser, Kalilauge, Ammoniak und verdünnten Mineralsäuren nicht löst, bei Siedehitze in Wasser und in conc Salzsäure in kleiner Menge, sehr leicht aber in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und conc. Schwefelsäure; die Lösung in Schwefelsäure ist blutroth; Wasser fällt das B. aus Alkohol, Eisessig und Schwefelsäure. Die alkoholische Lösung wird nicht gefällt durch die Bleiacetate und Tannin. Br. schmilzt bei 56° und destillirt in höherer Temperatur unzersetzt. Es hat die Formel $C_{10}H_7NO_2$, bildet kein Chlorhydrat und kein Platinsalz, giebt mit Brom eine aus Alkohol krystallisirende, bei 120° schmelzende Verbindung, $C_{10}H_6BrNO_2$, vom Ansehen des Br. selbst. Rauchende Salpetersäure löst das B. und führt es in Nitroproducte über, Phosphorchlorid giebt eine ölige, bei —10° noch flüssige, bei 260—290° siedende Verbindung. Rauchende Schwefelsäure scheint eine Sulphosäure zu bilden. *(Ber. ch. Ges. III. 281.)*

C W. Blomstrand berichtet über zum Theil ältere Untersuchungen schwedischer Chemiker: J. O. Rosenberg, über *Nitroschwefeleisenverbindungen;* N. Svenssen, über *Salze des Antimonoxyds mit Oxalsäure;* A. Z. Collin, über *Oxalsäure-Doppelsalze des Aluminiumoxyds;* Blomstrand, über die *negativen Salze des FeS_2;* K. Ihre, über die *Sättigungscapacität der Ueberjodsäure. (Ber. ch. Ges. III. 311.)*

C. Rammelsberg weist auf den *Isomorphismus* hin, welcher zwischen verschiedenen *Thalliumphosphaten* und anderen Phosphaten besteht. *(Ber. ch. Ges. III. 276.)* — Durch

neue Berechnung der Analysen vom *Chabasit* gelangt A. KENNGOTT zu der Ansicht, dass dieses Mineral wesentlich als ein Kalkthonerde-Silicat anzusehen ist, welches auf 1 CaO: 1 Al_2O_3, 4 SiO_2 und 6 H_2O enthält, dem untergeordnete Mengen eines Alkalithonerde-Silicats mit 1 R_2O, 1 Al_2O_3, 4 SiO_2, 6 H_2O beigemengt sind. *(J. pr. Ch. [2.] I. 123.)*

A. VOGEL berichtet, dass sich auch aus dem Münchner *Leuchtgase* Krystalle von *doppelt-kohlensaurem Ammoniak* abgeschieden haben *(C.-Bl. 1870. 229)*; sie enthielten Spuren Jod und Schwefelcyan. *(Ber. ch. Ges. III. 307.)* — SCHAER, ED., Ueber Salpeterbildung, nach SCHÖNBEINS Ansichten. *(Vjhrsschr. pr. Pharm., XIX. 190.)*

Nach F. HOPPE-SEYLER kann aus Hämaglobin bei Gegenwart von Kohlenoxyd durch schwefelsäurehaltigen Alkohol ein purpurrother Körper erhalten werden, der an der Luft nicht so leicht veränderlich ist, als das *Hämochromogen*, und der in saurer und alkoholischer Lösung sehr schöne Absorptionsstreifen zeigt *(C.-Bl. med. Wiss., VIII. 244.)* — L. KOFLER fand in *condensirter Milch* von 4 verschiedenen Fabriken 18,8—22,4 Wasser, 12,0—13,7 Fett, 24,2—28,1 Eiweissstoff und 2,2—2,7 Salze *(Vjhrsschr. pr. Pharm., XIX. 207.)* — LINTNER bestätigt die Angabe von NAUNYN, dass Benzin eine gährungshemmende Substanz ist. Die Wirkung tritt aber erst bei Gegenwart von viel Benzin (20 Tropfen auf 105 C.-C. gährende Flüssigkeit) hervor; ein schädlicher Einfluss von Asphaltdächern der Brauereien auf die Gährung des Bieres kann nicht angenommen werden *(N. Rep. Pharm., XIX. 163.)*. — C. WOESTYN macht Vorschläge zur Verbesserung der Ventilation der Krankensäle *(C. r. LXX. 673.)* — * RIVE, A. de la, Bericht über die Untersuchungen TYNDALL's über den Staub der Luft *(Arch. de Genève [2.] XXXVII. 229.)*. — WALTL, das Wasser in und um Passau *(Vjhrsschr. pr. Pharm., XIX. 211.)* — RISLER, E., Verdunstung des Bodens und der Pflanzen *(Arch. de Genève [2.] XXXVII. 214.)*. Die Blätter von Eucalyptus globulus, eines in Tasmanien einheimischen, nach den Küsten des mittelländischen Meeres verpflanzten Baumes, enthalten ein ätherisches Oel, das von S. CLOEZ untersucht worden ist. Die frischen Blätter gaben bei der Destillation mit Wasser 2,75% Oel, seit einem Monat getrocknete 6, aus Melbourne bezogne nur 1,5%. Das Oel ist leichtflüssig, kaum gefärbt und riecht kampherähnlich. Durch Destillation lässt es sich in drei Theile trennen, welche bei 170—178°, 188—190° (ein Gemenge verschiedener Substanzen) und über 200° sieden. Nach dem Behandeln mit festem Kalihydrat und Chlorcalcium bildete die erste Portion eine leicht flüssige, farblose, constant bei 175° siedende Flüssigkeit, des *Eucalyptol*, $C_{24}H_{20}O_2$; Dichte derselben bei 8° 0,905, Drehung $\alpha = +10{,}42°$ in einem Rohre von 100 Mmtr, wird bei — 18° nicht fest. Der mit Luft gemischte Dampf schmeckt angenehm frisch; es löst sich wenig in Wasser, vollständig in Alkohol und die stark verdünnte alkoholische Lösung riecht rosenähnlich. Dampfdichte gef. 5,92, ber. 6,22. Von gewöhnlicher Salpetersäure wird das E. langsam unter Bildung einer kleinen Menge einer stickstofffreien, wahrscheinlich der Kamphersäure ähnlichen Säure angegriffen. Mit conc. Schwefels. färbt sich das E. schwarz; auf Zusatz von Wasser scheidet das Product eine theerartige Substanz ab, aus welcher sich durch Destillation ein flüssiger Kohlenwasserstoff gewinnen lässt. Wasserfreie Phosphorsäure erhitzt sich mit dem E. unter Bildung einer pechartigen Substanz und einer farblosen bei 165° siedenden Flüssigkeit von 0,836 Dichte bei 12° und der Dampfdichte 5,3, *Eucalypten* $C_{24}H_{18}$; daneben entsteht noch eine oberhalb 300° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Eucalyptens, deren Dampfdichte bei 445° wegen beginnender Zersetzung nicht bestimmt werden konnte: *Eucalyptolen*. Das Eucalyptol absorbirt bei 0° grosse Mengen trocknes Salzsäuregas und erstarrt dabei zu einer krystallinischen, in einer sehr schön violetblauen Flüssigkeit eingebetteten Masse; das Gemisch entwickelt aber bald reichlich saure Dämpfe, die Krystalle verflüssigen sich, die blaue Flüssigkeit wird braun, entfärbt sich nach und nach und scheidet Wassertröpfchen ab, welche fast die ganze absorbirte Säuremenge enthalten. Endproduct ist wieder ein bei 168° siedender Kohlenwasserstoff, der mit dem Eucalypten identisch zu sein scheint. Das Eucalyptol liesse sich als ein Homologes des Kamphers, $C_{20}H_{16}O_2$, betrachten, und müsste, da der noch unter 175° feste Kampher bei 204° siedet, bei ungefähr 242° sieden; in Wirklichkeit liegt aber der Siedep. des Eucalyptols um 67° tiefer *(C. r. LXX. 687.)*.— Die *Spargelbeeren* enthalten nach H. REINSCH ziemlich viel Traubenzucker. Werden die vergohrenen Beeren mit Wasser ausgewaschen, so bleibt ein gelbrother Rückstand, der sich in Alkohol mit prachtvoll orangerother, in Aether mit feuerrother Farbe löst. Der Weingeist hinterlässt den Farbstoff als hellrothe extractartige Masse, die beim Stehen unter Wasser einen zimmtähnlichen Geruch entwickelt; die ätherische Lösung hinterlässt dunkelrothe Tropfen, die sich namentlich unter Wasser in gelbrothe sublimirbare Blättchen verwandeln. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser in gelbrothen Flocken gefällt; Ammoniak, Kalilauge und Salpetersäure verändern ihre Farbe nicht, ebensowenig einige Tropfen Schwefelsäure; ein grösserer Zusatz von Schwefelsäure färbt sie dagegen grün. Blei- und Thonerdesalze geben gelbe Lacke. Die Spargelkerne enthielten fettes Oel, etwas Farbstoff, ein aromatisches Harz, einen aus Alkohol leicht krystallisirenden, reducirenden Zucker und einen krystallinischen Bitterstoff. *(N. Jahrb. Pharm., XXXIII. 65.)* — HARZ, C., Die Entstehung des fetten Oels in den Oliven. *(Vjhrsschr. pr. Pharm., XIX 161.)* — VOGEL, A., Löwenzahnwurzel als Kaffeesurrogat. *(N. Rep. Pharm., XIX. 159.)*

Grützner, Aug., Das mechanische Pattinsoniren mittels eines Rühr- und Schöpfewerks, sowie die Priorität der Erfindung desselben. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 125.)*

L. de Koninck hat einen *Saugapparat* construirt, der aus einem 1—2 Meter langen, oben gablig getheilten Glasrohre besteht; der eine Schenkel wird mit der Gasleitung der andere mit dem Apparate in Verbindung gebracht, auf welchen der Aspirator wirken soll. Verf. giebt einen *Kaliapparat* an, der aus einer cylindrischen Flasche besteht, mit welcher eine verticale Reihe von 4, durch Rohre seitlich communicirenden Kugeln verbunden ist. *(Ber. ch. Ges. III. 286.)*

Ueber die Mellithsäure,

von

Adolf Baeyer.

Das Verhalten der Mellithsäure erklärt sich am besten durch die Formel $C_{12}O_{12}H_6$; sie ist ein Benzol, in welchem alle Wasserstoffe durch die Gruppe Carboxyl $CO.OH$ ersetzt sind; also $C_6(CO_2H)_6$. Hiermit stellt sie sich an die Seite der Benzoësäure und ihre Zersetzung durch glühenden Kalk entspricht durchaus dem Zerfallen der letzteren in Benzol und Kohlensäure:

$$C_6H_5(CO_2H) = C_6H_6 + CO_2$$
$$C_6(CO_2H)_6 = C_6H_6 + 6\,CO_2.$$

Sie ist ferner das Endglied einer Reihe von Säuren, von denen schon mehrere bekannt sind, der sogenannten aromatischen Säuren, die durch Eintritt von ein oder mehreren Carboxylen an die Stelle eines Wasserstoffatomes in Benzol entstehen.

$$C_6H_5(CO_2H) \quad C_6H_4(CO_2H)_2 \quad C_6H_3(CO_2H)_3$$
$$C_6H_2(CO_2H)_4 \quad C_6H(CO_{25}H) \quad C_6(CO_2H)_6.$$

Das zweite Glied dieser Reihe, die Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, zerfällt, wenn man ihr Kalksalz erhitzt, in Kohlensäure und Benzoësäure; dem analog zerfällt die Mellithsäure in vierbasische Pyromellithsäure und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Phtalsäure.}}{C_6H_4(CO_2H)_2} = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5(CO_2H)} + CO_2$$
$$\underset{\text{Mellithsäure.}}{C_6(CO_2H)_2} = \underset{\text{Pyromellithsäure.}}{C_6H_2(CO_2H)_4} + 2\,CO_2$$

Ferner nimmt beim Behandeln mit Natriumamalgam die Mellithsäure für jedes Carboxyl 1 H, also im Ganzen 6 H auf und wird zu Hydromellithsäure, ähnlich wie die Phtalsäure bei gleicher Behandlung 2 H bindet und zu Hydrophtalsäure wird. (Gräbe und Born, *Ann. Chem. Pharm. CXLII. 334.*)

$$\underset{\text{Phtalsäure.}}{C_6H_4(CO_2H)_2} + H_2 = \underset{\text{Hydrophtalsäure.}}{C_6H_6(CO_2H)_2}$$
$$\underset{\text{Mellithsäure.}}{C_6(CO_2H)_6} + H_6 = \underset{\text{Hydromellithsäure.}}{C_6H_6(CO_2H)_6}$$

Die Hydrophtalsäure erleidet durch die verschiedensten Einflüsse (Erhitzen für sich oder mit Schwefelsäure, mit Fünffach-Chlorphosphor und mit Brom oder bei Bildung des Aethers) zwei verschiedene Zersetzungen, indem sie entweder Wasserstoff wieder abgiebt oder mit diesem zugleich *eine* Kohlensäure verliert:

$$C_6H_6(CO_2H)_2 = \underset{\text{Phtalsäure.}}{C_6H_4(CO_2H)_2} + H_2$$
$$C_6H_6(CO_2H)_2 = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5(CO_2H)} + H_2CO_2$$

Der zweiten Reaction entsprechend, verliert die Hydromellithsäure beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure die sechs aufgenommenen Wasserstoffatome und zugleich $2\,CO_2$ und geht in die vierbasische Isopyromellithsäure über:

$$\underset{\text{Mellithsäure.}}{C_6H_6(CO_2H)_6} = \underset{\text{Isopyromellithsäure.}}{C_6H_2(CO_2H)_4} + H_6 + 2\,CO_2$$

Letztere nimmt wieder für jedes Carboxyl 1 H, also im Ganzen 4 H auf:

$$\underset{\text{Isopyromellithsäure}}{C_6H_2(CO_2H)_4} + H_4 = \underset{\text{Hydroisopyromellithsäure}}{C_6H_6(CO_2H)_4}$$

Die Hydroisopyromellithsäure giebt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure die dreibasische Hemimellithsäure:

$$C_6H_6(CO_2H)_4 = \underset{\text{Hemimellithsäure}}{C_6H_3(CO_2H)_3} + H_4 + CO_2,$$

welche sich schon beim Erhitzen für sich in Phtalsäure und Benzoësäure zerlegt. Neben diesen Säuren treten bei der ersten Behandlung mit Schwefelsäure Trimesinsäure und bei der zweiten Isophtalsäure auf. Bei dieser Kette von Reactionen werden die Carboxyle in einer bestimmten Reihenfolge aus der Mellithsäure herausgenommen. Man kann indess noch auf einem anderen Wege von der sechsbasischen auf die einbasische Säure gelangen: erhitzt man nämlich die Mellithsäure, so destillirt Pyromellithsäure über, die mit Isopyromellithsäure isomer ist. Diese mit Natriumamalgam behandelt nimmt wie die Isosäure 4 H auf:

$$\underset{\text{Pyromellithsäure}}{C_6H_2(CO_2H)_4} + H_4 = \underset{\text{Hydropyromellithsäure}}{C_6H_6(CO_2H)_4}$$

und die entstandene Hydropyromellithsäure giebt mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, die mit der Hemimellithsäure isomere Trimellithsäure:

$$\underset{\text{Hydropyromelliths.}}{C_6H_6(CO_2H)_4} = \underset{\text{Hemimellithsäure}}{C_6H_3(CO_2H)_3} + H_4 + CO_2,$$

die selbst gewiss von Neuem Wasserstoff aufnehmen und dann von Schwefelsäure zersetzt werden würde. Als Nebenproduct tritt bei der letzten Reaction Isophtalsäure auf.

Hiernach ist der Nachweis geliefert, dass die Mellithsäure wirklich eine Benzolhexacarbonsäure ist.

1. *Mellithsäure*, $C_{12}H_{12}O_6$. — Die frühere Formel der Mellithsäure, $C_4H_2O_4$, entspricht der (unbekannten) Acetylendicarbonsäure, $C_2(CO_2H)_2$; dieselbe ist somit ein Bruchstück der neuen. Das Studium der Salze ist schwerlich entscheidend, welche von beiden Formeln besser mit den Thatsachen stimmt. Das Ammoniaksalz, $C_{12}O_{12}H_4(NH_4)_2$, könnte ebenso gut auch aufgefasst werden als $C_4O_4(NH_4)_2 + 2\,C_4O_4H_2$ entsprechend den übersauren oxalsauren Salzen und bei den mehrwerthigen Salzen hört die Entscheidung ganz auf. Da die Säure sechsbasisch ist, so erklärt es sich, dass man bei der Darstellung der Salze auf grosse Schwierigkeiten stösst; durch doppelte Zersetzung ist es meist unmöglich reine Salze zu erhalten; aus Bleizucker oder Kupfervitriol und mellithsaurem Ammoniak erhält man stets ammoniakhaltige Niederschläge. Der Kupferniederschlag ist $C_{12}O_{12}Cu_2(NH_4)_2$, der mit Schwefelwasserstoff das obige saure Salz $C_{12}O_{12}H_4(NH_4)_2$ giebt. Folgende Salze und Aether werden erwähnt:

Neutrale Salze.	Saure Salze.	Aether.
$C_{12}O_{12}(NH_4)_6$	$C_{12}O_{12}H_4(NH_4)_2$ (ERDMANN u. MARCHAND.)	$C_{12}O_{12}(CH_3)_6$
$C_{12}O_{12}Ba_3$	$C_{12}O_{12}H_3K_3$ (WÖHLER.)	$C_{12}O_{12}(C_2H_5)_6$
$C_{12}O_{12}Al_2$	$C_{12}O_{12}H_2Cu_2$ (ERDMANN u. MARCHAND.)	

Das Chlorid ist flüchtig (nicht, wie HUGO MÜLLER [KEKULÉ, *Lehrb. II. 405.*] angiebt, nicht flüchtig). Man erhält es, wenn man Mellithsäure mit Fünffach-Chlorphosphor in einem Kolben mit aufrechtem Kühler so lange erhitzt, bis sich Alles klar gelöst hat, dann das Phosphoroxychlorid und den überschüssigen Fünffach-Chlorphosphor in einem Luftstrome abdestillirt, worauf dann das Chlorid bei einer über 180° liegenden Temperatur als ein farbloses Oel übergeht, welches beim Erkalten zu einer weichen krystallinischen Masse erstarrt. Es ist leicht löslich in reinem Aether, unlöslich in Wasser, mit dem es sich beim Kochen langsam unter Bildung von Mellithsäure zersetzt. MÜLLER's Chlorid hat wahrscheinlich noch ein Oxychlorid enthalten, von dem zwei existiren können, die die Mitte zwischen dem Anhydrid und dem Chlorid halten:

$$\underset{\text{Anhydrid.}}{C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O\right)_3} \qquad \underset{\text{erstes Oxychlorid.}}{C_6\left\{\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O\right)_2\\(COCl)_2\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{zweites Oxychlorid.}}{C_6\left\{\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O\right)\\(COCl)_4\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Chlorid.}}{C_6(COCl)_6}$$

Noch grösser ist die Complication bei den Amiden; man hat

	I.	II.	III.	IV.	V.
	CO.OH	CO.NH$_2$	CO	CO	CO
	CO.OH	CO.NH$_2$	CO >NH	CO >NH	CO >NH
C_6	CO.OH	CO.NH$_2$	CO	CO	CO
	CO.OH	CO.NH$_2$	CO >NH	CO >NH	CO >NH
	CO.OH	CO.NH$_2$	CO	CO.NH$_2$	CO.OH
	CO.OH	CO.NH$_2$	CO >NH	CO.OH	CO.OH
	Säure.	Amid.	Imid.	Paramidsäure.	Euchronsäure.

Zwischen I. und II. sind 5 Amidsäuren möglich, von denen wahrscheinlich ebensoviel Isomere existiren, wie von den Substitutionsproducten des Benzols, also im Ganzen 12. Das Imid (Triimid) ist das bekannte *Paramid*, welches in Paramidsäure übergeht, indem eine Imidogruppe $(CO)_2NH$ unter Aufnahme von Wasser aufgelöst wird. Wenn dann die Amidogruppe desselben CO NH_2 unter Wasseraufnahme NH_3 abgiebt, so hat man Euchronsäure.

2. *Hydromellithsäure.* $C_6H_6(CO_2H)_6$ (gef. 41,18—41,06—41,07 C, 3,56—3,54—4,03 H; ber. 41,37 C, 3,45 H). — Entsteht aus der Mellithsäure durch Reduction mittels Natriumamalgam, welcher Vorgang durch die Gegenwart von Ammoniak bedeutend beschleunigt wird. Man übergiesst mellithsaures Ammoniak mit so viel Wasser, dass es gerade bedeckt ist und fügt allmälig 4—5 procentiges Natriumamalgam hinzu. Die Reaction findet bei gewöhnlicher Temperatur statt, zuletzt wird gelinde im Wasserbade erwärmt. Nach 14 Tagen verhält sich das Amalgam auch bei ziemlich starker Erwärmung vollständig passiv. Man neutralisirt mit Essigsäure, fällt mit Bleizucker, behandelt mit Schwefelwasserstoff, fällt die Lösung der Säure abermals mit Bleizucker und dampft die durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Lösung der Säure bis zur Syrupdicke ein, beim Erkalten erstarrt dieselbe krystallinisch. Farblose, hygroskopische, doch nicht zerfliessliche Krystalle, sehr leicht in Wasser zu einer starksauren Flüssigkeit löslich, ebenso in Alkohol, schwer löslich in Aether; schmilzt beim Erhitzen unter Wasserverlust farblos und zersetzt sich später unter Entwickelung gelber Dämpfe, die wie die bei der trockenen Destillation der Citronensäure zuletzt übergehenden Producte riechen und sich zu wenigen, in Kali löslichen Oeltropfen concentriren. Die Hydromellithsäure ist sechsbasisch, ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die Salze der Erden und schweren Metalle theils löslich, theils unlöslich; mehrere derselben werden (wie der citronensaure Kalk) aus der Lösung durch Erwärmen gefällt und lösen sich beim Erkalten wieder. Reactionen: Essigsaurer Kalk: in der Wärme Niederschlag, lölich beim Erkalten; essigsaure Magnesia: kein Niederschlag, Alkohol fällt das Magnesiasalz erst in öligen Tropfen, dann in Flocken; essigsaurer Baryt: flockiger in Essigsäure leicht löslicher Niederschlag; essigsaures Zink: feinkörniger krystallinischer Niederschlag, in überschüssiger Essigsäure leicht löslich, aus der Lösung durch Erhitzen wieder fällbar; essigsaures Mangan: in der Wärme Niederschlag, beim Erkalten löslich; essigsaures Kupfer: flockiger, bläulich weisser Niederschlag, in überschüssiger Essigsäure löslich; essigsaures Blei: flockiger weisser Niederschlag, in reinem Wasser etwas, in Essigsäure leicht löslich; salpetersaures Silber: kein Niederschlag. Uebermangansaures Kali wirkt auf die alkalische Lösung der Säure nur langsam ein. Ebenso Salpetersäure selbst beim Kochen. Ein Gemisch aus rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure löst die Säure fast ganz unverändert. Durch Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure wird sie in Isohydromellithsäure umgewandelt. Dieselbe Umwandlung erleidet sie durch längeres Stehen. Brom wirkt in der Kälte nicht; bei 130° wird ein Theil der Säure zerstört, ein anderer Theil der Bromsubstitutionsproducte vielleicht auch in carboxylärmere Benzolcarbonsäuren verwandelt (Isopyromellith- und Trimesinsäure); ein dritter Theil geht durch die entstandene Bromwasserstoffsäure in Hydromellith- und Isohydromellithsäure über.

Ammoniaksalz. Farbloser Firniss, leicht in Wasser löslich (das mellithsaure Ammoniak krystallisirt leicht); ebenso das *Natronsalz*, gummiartig eintrocknend. — *Bleisalz*, $C_{12}O_{12}H_6Pb_3$ (gef. 15,0 C, 0,74 H, 64,39—64,47 Pb; ber. 14,95 C, 0,62 H, 64,45 Pb); amorpher Niederschlag. — *Silbersalz*, $C_{12}O_{12}H_6Ag_6$ (gef. 14,79 C, 0,7 H; ber. 14,54 C, 0,6 H), dem Bleisalze ähnlich. — Der *Aether* entsteht beim Einwirken von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung der Säure. Dickflüssiges in Wasser unlösliches Oel, beim Erhitzen sich zersetzend; es entsteht ein festes und ein flüssiges Destillat; jenes enthält 60,64 C und 6,4 H, wonach es die Mitte hält zwischen den Aethern einer Benzoltri- und -tetracarbonsäure, $C_6H_2(CO_2.CH_5)_4$ (ber. 59 C,6 H) und $C_6H_3(CO_2C_2H_5)_3$ (ber. 61 C und 6,1 H). Das flüssige Destillat besteht aus Aetherarten wasserstoffreicherer Säuren unter denen dem Geruche nach Hydrobenzoësäure ist. — Das *Chlorid* entsteht wahrscheinlich durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor und überschüssigem Phosphoroxychlorid, wurde aber nicht weiter untersucht.

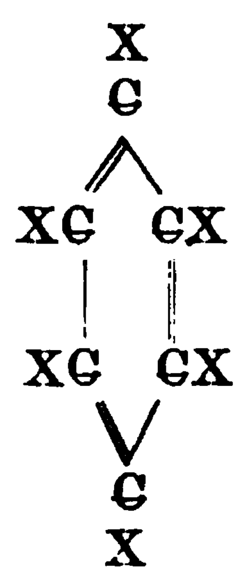
3. u. 4. *Trimesinsäure und Isopyromellithsäure.* — Diese beiden Säuren entstehen, wie bereits erwähnt, durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Hydromellithsäure. Man erhitzt mit dem fünffachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure bis

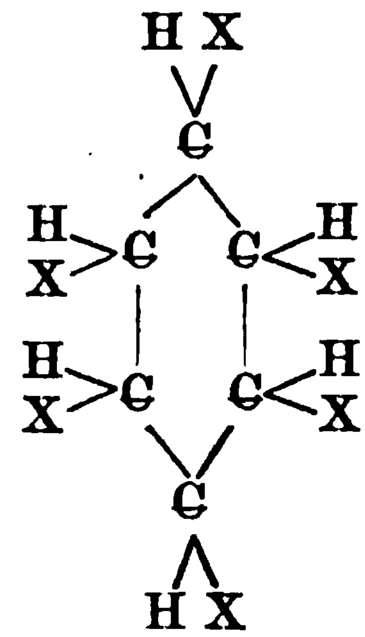
nahe beim Siedepunkte der letzteren die Kohlensäureentwickelung aufhört, versetzt mit so viel Wasser, dass Alles gelöst wird, schüttelt mit Aether, destillirt diesen ab und zieht mit Wasser aus. Der lösliche Theil ist ebenso Pyromellithsäure, der unlösliche Trimesinsäure. Man reinigt dieselben durch Neutralisation mit Ammoniak, Fällen mit Bleizucker, Versetzen mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen auf ein kleines Volumen und Extrahiren der mit wenig Schwefelsäure versetzten Lösung mittels Aether. Die Reactionen sind:

1) $C_6H_6(CO_2H)_6 + 3\ SO_4H_2 = C_6H_2(CO_2H)_4 + 2\ CO_2 + 3\ SO_2 + 3\ H_2O$
Hydromellithsäure — Isopyromellithsäure

2) $C_6H_6(CO_2H)_6 + 3\ SO_4H_2 = C_6H_3(CO_2H)_3 + 3\ CO_2 + 3\ SO_2 + 3\ H_2O$
Hydromellithsäure — Trimesinsäure.

Die Hydrophtalsäure verhält sich nach Gräbe und Born (s. o.) bei Einwirkung verschiedener Agentien ganz ähnlich wie die Hydromellithsäure; beide geben Wasserstoff und ein oder mehrere Carboxyle ab. Demnach darf man beiden dieselbe Constitution zuschreiben. Entsprechend der Auffassung von Gräbe und Born betrachtet der Verf. die Hydromellithsäure als eine Hexacarbonsäure, abgeleitet von dem Kohlenwasserstoffe C_6H_{12}, der, durch Reduction des Benzols entstanden, 6 Kohlenstoffatome ringförmig aber nur mit einer Affinität untereinander verbunden enthält:


Mellithsäure


Hydromellithsäure.

in welchen Formeln X = Carboxyl, CO_2H, ist.

Trimesinsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$, auf obige Weise erhalten, zeigt alle Eigenschaften, die Fittig von derselben angiebt; sie giebt mit Chlorbarium in wässriger Lösung prachtvolle Nadeln des sauren Barytsalzes.

Isopyromellithsäure. $C_6H_2(CO_2H)_4$ (gef. 47,4 — 47,34 — 47,24 C, 2,4 — 2,62 — 2,58 H; ber. 47,24 C, 2,37 H). In Wasser leicht löslich, beim Verdunsten desselben sich in warzigen Krystallen abscheidend, in trockenem Aether schwer, in wässrigem leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure leicht, in verdünnter schwer löslich; scheidet sich beim Eindampfen einer mit Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung in glänzenden kurzen Nadeln ab, treibt Kohlensäure schon in der Kälte aus; Schmelzpunkt 238°, schmilzt im Glasröhrchen, erhitzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; zugleich sublimirt ein weisser Niederschlag. Reactionen: Essigsaure Magnesia: kein Niederschlag, auf Zusatz von Alkohol fällt das Salz in Oeltropfen; essigsaurer Kalk: Anfangs keine Fällung, später ein immer zunehmender krystallinischer Niederschlag in überschüssiger Essigsäure schwer löslich; essigsaurer Baryt: flockiger, beim Kochen krystallinisch werdender Niederschlag, in Essigsäure schwer löslich; Chlorbarium: Anfangs keine Trübung, später scharf ausgebildete Krystalle von oktaedrischem Habitus. (Die isomere Pyromellithsäure giebt mit Chlorbarium einen Niederschlag von kleinen warzigen büschelförmig gruppirten Nadeln); essigsaures Zink: kein Niederschlag, beim Kochen Trübung, beim Erkalten wieder Aufklärung; essigsaures Mangan: in der Kälte kein, beim Erhitzen körnig krystallinischer farbloser Niederschlag aus kleinen Nadeln, beim Erkalten verschwindend, in überschüssiger Essigsäure selbst beim Kochen schwer löslich; essigsaures Kupfer: in verdünnten Lösungen und in der Kälte kein, beim Erhitzen ein feinkörniger krystallinischer, bläulich weisser Niederschlag, in Essigsäure leicht löslich, in concentrirter Lösung sogleich in der Kälte derselbe Niederschlag; essigsaures Blei: flockiger, weisser, krystallinisch werdender Niederschlag, leicht auswaschbar in überschüssiger Essigsäure, selbst beim Kochen sehr schwer löslich; salpetersaures Silber: kein Niederschlag. — Das neutrale Ammoniaksalz ist sehr leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten; es giebt mit Kalksalzen in der Kälte

keinen, beim Erwärmen einen krystallinischen Niederschlag; mit essigsaurem Zink in der Kälte keinen, in der Wärme einen flockigen, sich zusammenballenden, beim Erkalten wieder verschwindenden Niederschlag; mit concentrirter Kupfervitriollösung einen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber einen weissen aus kurzen dicken Nadeln bestehenden Niederschlag.

5. *Hydroisopyromellithsäure*, $C_6H_6(CO_2H)_4$ (gef. 46,53—46,7 C, 4,3—4,3 H; ber. 44,51 C, 3,9 H). Entsteht durch Behandlung des isopyromellithsauren Ammoniaks mit Natriumamalgam. Man neutralisirt das Product der Reaction mit Essigsäure, fällt mit Bleizucker, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, extrahirt die concentrirte Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit Aether, verdampft zum Syrup und lässt unter dem Exsicator völlig austrocken. Gummiartige, unkrystallinische Masse; sehr hygroskopisch; in Wasser sehr leicht löslich, daraus durch Aether leicht aufzunehmen; schmilzt beim Erwärmen farblos, liefert bei weiterem Erhitzen unter Gasentwickelung ein öliges, in Wasser unlösliches, in Kalilauge lösliches, nach Hydrobenzoësäure riechendes Destillat. Die Säure verhält sich im Ganzen ähnlich der Hydromellithsäure in den Eigenschaften ihrer Salze; hervorzuheben ist nur die bei Weitem geringere Krystallisationsfähigkeit und die grössere Löslichkeit der Salze der Hydrosäuren im Vergleich zu dem der aromatischen. Reactionen: Essigsaurer Baryt und Barytwasser in concentrirter Lösung: amorpher Niederschlag; in viel Wasser löslich; essigsaures Mangan: in der Kälte kein, beim Kochen ein Niederschlag, bei geringer Abkühlung sofort löslich; essigsaures Blei: amorpher weisser Niederschlag, in viel Wasser löslich. — *Bleisalz*, $C_{10}H_6Pb_2O_8$ (gef. 61,43; ber. 61,97 Pb). — *Silbersalz*, $C_{10}H_6Ag_4O_8$ (gef. 17,0 C, 1,11 H; ber. 17,49 C, 0,87 H) Entsteht durch Wechselzersetzung mit dem Ammoniaksalze als aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, im Lichte sich schnell färbend, liefert beim Erhitzen mit Jodäthyl einen öligen *Aether*, der sich ähnlich wie der der Hydromellythsäure verhält und ein schmieriges mit wenig Krystallen gemengtes Product liefert.

6. *Hemimellithsäure*, $C_6H_3(CO_2H)_3$ (gef. 51,45 C, 2,9 H; ber. 51,43 C, 2,86 H). Entsteht beim Behandeln der Hydroisopyromellithsäure mit Schwefelsäure. Man erhitzt mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure, wobei sich reichlich Gas entwickelt und etwas Benzoësäure, sowie eine reichliche Menge von Phtalsäureanhydrid sublimirt. Nach Beendigung der Gasentwickelung wird mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt, der Aether verdampft, der braune Rückstand in viel heissem Wasser gelöst und mit Barytwasser versetzt. Man erhält drei Salze: 1. ein unlösliches (isopyromellithsaurer Baryt) entstanden durch Regeneration der Isopyromellithsäure, 2. ein leicht lösliches (isophtalsaurer Baryt) und 3. ein schwer lösliches. Letzteres wird mit Schwefelsäure zersetzt, die wässrige Lösung abermals mit Barytwasser gefällt und die von dem Niederschlage abfiltrirte Säure, welche noch Isopyromellithsäure enthält, mit Salzsäure versetzt, worauf sich die Hemimellithsäure in schönen farblosen Nadeln abscheidet, während die Isopyromellithsäure gelöst bleibt. Sie ist eine Tricarbonsäure des Benzols, also isomer mit der Trimesinsäure. Schmelzpunkt nicht genau zu beobachten; sie beginnt bei 125° zu schmelzen, bleibt aber theilweise noch lange fest. Die wieder erstarrte Masse schmilzt schon bei 125°, während dessen sublimiren lange Nadeln und Geruch noch Benzoësäure wird bemerkbar. Das Sublimat besteht aus Phtalsäureanhydrid (bestimmt durch das Silbersalz $C_8H_4Ag_2O_4$), Benzoësäure und einer schwer schmelzbaren Substanz, die nicht weiter untersucht wurde. Diese Unbeständigkeit in der Hitze ist auffallend, da alle anderen Benzolcarbonsäuren mit Ausnahme der Mellithsäure unzersetzt und nur unter Wasserverlust als Anhydrid flüchtig sind; bei der Mellithsäure konnte man die Zersetzbarkeit durch die Anhäufung der Carboxyle erklären, bei der Hemimellithsäure jedoch nicht, da die anderen drei- und auch vierbasischen Säuren sich unzersetzt verflüchtigen. Die Ursache muss also in der Gruppirung der Carboxyle liegen (s. w. u. in d. fgd. No.). Die Hemimellithsäure ist in Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisirt aber langsam daraus (Phtalsäure, auch schwer löslich, fällt beim Erkalten rasch heraus), wird durch Salzsäure aus concentrirter wässriger Lösung in Nadeln gefällt (Phtalsäure nicht), ist in verdünnter Schwefelsäure sehr schwer, in concentrirter wie alle aromatischen Säuren löslich. *Ammoniaksalz* in Wasser leicht löslich, krystallisirt beim Verdunsten strahlig, wird durch Chlorbarium in mikroskopischen Nadeln gefällt, die die Zusammensetzung des neutralen *Barytsalzes*, $Ba_3\,2(C_9H_3O_6) + 5\,H_2O$, haben. — *Bleisalz*, flockiger Niederschlag, in überschüssiger Essigsäure schwer löslich. — *Silbersalz*, $C_9H_3Ag_3O_6$, flockiger Niederschlag, beim Erhitzen löslich, beim Erkalten körnig krystallinisch ausfallend, verpufft beim Erhitzen.

Die Reactionen der Schwefelsäure auf Hydroisopyromellithsäure lassen sich in folgender Weise zusammenstellen:

$$C_{10}H_{10}O_8 + 2\,SO_2H_4 - 4\,H_2O - 2\,SO = \begin{cases} C_{10}H_6O_8 & \text{Isopyromelliths.} \\ C_9H_6O_6 + CO_2 & \text{Hemimellithsäure} \\ C_8H_6O_4 + 2\,CO_2 & \text{Phtalsäure} \\ C_8H_6O_4 + 2\,CO_2 & \text{Isophtalsäure} \\ C_7H_6O_2 + 3\,CO_2 & \text{Benzoësäure.} \end{cases}$$

7. *Pyromellithsäure*, $C_6H_2(CO_2H)_4$. Wurde von ERDMANN entdeckt. Sie entsteht als Anhydrid aus der Mellithsäure nach der Gleichung

$$\underset{\text{Mellithsäure.}}{C_{12}H_6O_{12}} = 2\,CO_2 + 2\,H_2O + \underset{\text{Anhydrid der Pyromellithsäure.}}{C_{10}H_2O_6}$$

Die von ERDMANN angegebene Darstellungsmethode durch Erhitzen des mellithsauren Natrons mit Schwefelsäure liefert bis 30 p. c. der angewendeten Mellithsäure. Die Pyromellithsäure ist der Phtalsäure sehr ähnlich und unterscheidet sich von der Isopyromellithsäure durch eine grosse Krystallisationsfähigkeit ihrer Derivate; sie bildet beim Destilliren ein Anhydrid, welches in grossen Krystallen erstarrt; das Chlorid und der Aether sind ebenfalls sehr schöne Substanzen. Das *Chlorid* erhält man durch längeres Erhitzen der Säure mit Fünffach-Chlorphosphor, Destilliren des Phosphoroxychlorids und überschüssigen Fünffach-Chlorphosphors im Luftstrome bei 180°, und Ueberdestilliren des Rückstandes. Es erstarrt krystallinisch zu einer weichen Masse und geht, mit Wasser gekocht, allmälig wieder in die Säure über. Zwischen Säure und Chlorid liegen ein Anhydrid und ein Oxychlorid:

$$\underset{\text{Säure}}{CH_2(CO_2H)_4} \qquad \underset{\text{Anhydrid.}}{CH_2\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O\right)_2} \qquad \underset{\text{Oxychlorid.}}{C_6H_2\begin{cases}(COCl)_2\\ CO \\ CO\end{cases}\!\!>O} \qquad \underset{\text{Chlorid.}}{C_6H_2(COCl)_4}$$

— Der *Aether*, $C_6H_2(CO_2 . C_2H_5)_4$ (gef. 59,1 C, 6,1 H; ber. 59,0 C; 6,0 H) wird erhalten durch Erhitzen von pyromellithsaurem Silber mit Jodäthyl auf 100°, krystallisirt in schönen kurzen und platten Nadeln; in Wasser unlöslich, Schelzpunkt 53°, sublimirt bei starkem Erhitzen in Nadeln. — Das *Anhydrid* der Pyromellithsäure, $C_{10}H_2O_6$ (gef. 54,97—54,95 C, 0,73—0,94 H; ber. 55,04 C, 0,91 H), destillirt beim schnellen Erhitzen der Säure als ein schnell in grossen Krystallen erstarrendes Oel, sublimirt beim langsamen Erwärmen in langen Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser, dabei an die Säure übergehend, Schmelzpunkt 286°. (Die Säure selbst schmilzt bei 264°).

8. *Hydropyromellithsäure*, $C_6H_6(CO_2H)_4$ (gef. 46,38 C, 4,1 H; ber. 46,5 C, 3,88 H). — Wird durch Behandeln der Pyromellithsäure mit Natriumamalgam erhalten, ganz ebenso wie die isomere Hydroisopyromellithsäure aus der Isomellithsäure. Die zu Syrupdicke eingedampfte Lösung erstarrt beim Erkalten krystallinisch, zum Unterschiede von der Hydroisopyromellithsäure, die amorph bleibt. In festem Zustande hygroskopisch, aber nicht zerfliesslich, in Wasser sehr leicht löslich, beim Erhitzen unter Aufschäumen farblos schmelzend; zuletzt unter Gasentwickelung ein farbloses Oel gebend, das krystallinisch erstarrt und leicht schmilzt.* Reactionen: essigsaurer Baryt: in der Kälte kein Niederschlag, beim Erhitzen flockiges Pulver, beim Erkalten schnell verschwindend; Barytwasser: amorpher Niederschlag, beim Erhitzen zusammenfallend; essigsaures Mangan: selbst in concentrirter Lösung in der Kälte kein, beim Kochen ein flockiger Niederschlag, beim Abkühlen verschwindend, geht beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in

9. *Trimellithsäure*, $C_6H_3(CO_2H)_3$ über (gef. 51,3 C, 2,9 H; ber. 51,43 C, 2,86 H). Man erhitzt mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, extrahirt mit Aether, fällt die ausgezogene Masse in wässriger Lösung mit Barytwasser und wäscht heiss aus, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelsäure und engt die Lösung ein, worauf sich beim Erkalten sternförmig gruppirte Nadeln abscheiden und die ganze Masse erstarrt. Diese bestehen aus einer Mischung einer drei- und einer vierbasischen Säure. Um beide zu trennen, wird die Substanz geschmolzen und mit reinem Aether ausgezogen. Aus der von dem Rückstande (Pyromellithsäure) getrennten Lösung erhält man die Trimellithsäure in reinem Zustande durch Darstellung des Bleisalzes. Sie ist in Wasser und Aether ziemlich leicht löslich, krystallisirt aus wäss-

---

* Dieser Körper hat die Zusammensetzung $C_8H_8O_3$; er ist als das Anhydrid einer Säure $C_8H_{10}O_4$, in welche er beim Erhitzen mit Wasser übergeht, zu betrachten. Letztere nennt der Verf. vorläufig (wegen der leichten Anhydridbildung) *Tetrahydrophtalsäure*. Sie schmilzt bei 95°, geht schon bei niedriger Temperatur in das Anhydrid über, welches etwa bei 60° schmilzt, und bei stärkerem Erhitzen unverändert überdestillirt. Sie ist die erste unzersetzt flüchtige Hydrobenzolcarbonsäure und unterscheidet sich wesentlich von der Hydrophtalsäure, da diese sich beim Erhitzen mit grosser Leichtigkeit, zersetzt. Sie ist dagegen der Benzoleïnsäure sehr ähnlich und erinnert auch im Geruche an diese. (*Ber. chem. Ges. III. 62*).

riger Lösung bei langsamem Verdunsten in undeutlichen, zu Warzen vereinigten Nadeln, schmilzt bei 116°, sublimirt bei stärkerem Erhitzen nicht, sondern destillirt in Oeltropfen, die beim Erkalten krystallinisch erstarren. Hierin gleicht sie sehr der Isopyromellithsäure, unterscheidet sich indess von derselben durch den Schmelzpunkt der letzteren (238°) und durch die Art des Erstarrens; das durch Destillation erhaltene Oel erstarrt nämlich bei der Isopyromellithsäure in Nadeln und einzelnen Krystallen, die Trimellithsäure in kleinen, aus concentrischen Nadeln bestehenden Warzen, die in sehr charakteristischer Weise zugleich von verschiedenen isolirten Punkten aus sich bilden; ferner ist das Barytsalz der Isosäure unlöslich (es fällt auf Zusatz von Chlorbarium zur freien Säure), das der anderen schwer löslich (Chlorbarium bringt weder in der freien Säure noch im Ammoniaksalze einen Niederschlag hervor). Reactionen: essigsaures Blei: flockiger Niederschlag, in überschüssiger Essigsäure fast unlöslich; salpetersaures Silber: körniger Niederschlag, beim Erhitzen löslich, beim Erkalten wieder erscheinend. — *Ammoniaksalz*; in Wasser leicht löslich, durch Abdampfen leicht in concentrisch vereinigten Nadeln krystallisirend; *Barytsalz*, $Ba_3\,2(C_9H_3O_6) + 3\,H_2O$ (gef. 24,58 C, 1,35 H, 46,9 Ba; ber. 24,57 C, 1,36 H, 46,75 Ba): in Wasser schwer löslich; wird nur bei Gegenwart von freiem Ammoniak aus dem Ammoniaksalze durch Chlorbarium oder essigsauren Baryt gefällt.

Die Zersetzung der Hydropyromellithsäure durch Schwefelsäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{10}H_{10}O_8 + 2\,SO_4H_2 - 4\,H_2O - 2\,SO_2 = \begin{cases} C_{10}H_6O_8 & \text{Pyromellithsäure} \\ C_9H_6O_6 + CO_2 & \text{Trimellithsäure} \\ C_8H_6O_4 + 2\,CO_2 & \text{Isophtalsäure.} \end{cases}$$

10. *Isohydromellithsäure*, $C_6H_6(CO_2H)_6$ (gef. 41,39 C, 3,5 H; ber. 41,38 C, 3,45 H). — Entsteht durch Behandlung von Hydromellithsäure mit Salzsäure. Gleiche Vol. beider Säuren werden mehrere Stunden im Rohre auf 180° erhitzt, die entstandenen büschelförmig gruppirten Krystalle aus concentrirter wässriger Lösung durch Salzsäure gefällt; aus den salzsäurehaltigen Mutterlaugen bilden sich durch Stehenlassen neue Mengen dieser Nadeln und endlich erhält man durch Eindampfen der Mutterlauge, Extrahiren mit Salzsäure und mehrmalige Wiederholung der Operation beinah die ganze Menge der Hydromellithsäure in Isohydromellithsäure umgewandelt. Bei dieser isomeren Umsetzung finden indess noch secundäre Zersetzungen statt, da sich beim Oeffnen des Rohres ein geringer Gasdruck, wahrscheinlich von Kohlensäure, zeigt. Eine zuletzt zurückbleibende syrupartige Säure ist wahrscheinlich eine an Carboxyl ärmere Hydrosäure. — Auch von selbst geht mit der Zeit die Hydromellithsäure in die Isosäure über. Die Isohydromellithsäure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus beim Verdunsten in ziemlich grossen, harten, dicken, vierseitigen Prismen von schwach saurem Geschmacke. Sie scheidet sich beim Verdampfen ihrer Lösung in der Kälte und in der Wärme immer gleich krystallinisch ab (bleibt nicht wie die Hydromellithsäure längere Zeit syrupartig), ist in Salzsäure schwer löslich, enthält kein Krystallwasser, schmilzt unter Aufblähen, giebt mit Kalk erhitzt Oeltropfen, wird von rauchender Salzsäure bei 300° nicht und selbst bei 350° nur theilweise verändert; auch ein Gemenge von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure greift sie nicht an. Uebermangansaures Kali wirkt nur langsam, chromsaures Kali aber und Schwefelsäure heftig zerstörend ein. Reactionen: essigsaurer Baryt: flockige Fällung, in wenig Essigsäure löslich, Niederschlag beim Erhitzen verschwindend; essigsaures Mangan: in der Kälte keine, in der Hitze flockige Fällung, beim Erkalten wieder verschwindend; in warmer verdünnter Essigsäure schwer löslich. — *Ammoniaksalz*: Wawellitähnlich erstarrender Syrup; *Bleisalz*, $C_{12}H_6O_{12}Pb_3$ (gef. 14,91—14,85 C, 0,73—0,75 H, 64,13—64,30 Pb; ber. 14,95 C, 0,62 H, 64,48 Pb); *Silbersalz*: weisser, feinkörniger Niederschlag, in Salpetersäure leicht löslich, beim Kochen nicht schwarz werdend; *Methyläther*, $C_6H_6(CO_2CH_3)_6$ (gef. 50,0 C, 5,7 H; ber. 50,0 C, 5,5 H). Entsteht durch Einwirken von Jodmethyl auf das Silbersalz; nadelförmige Krystalle, in Wasser nicht, in Alkohol sehr leicht löslich, Schmelzpunkt 125°.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine Säure von der Zusammensetzung, $C_{10}H_6O_8$ (gef. 48,3 C, 2,4 H; ber. 47,24 C, 2,37 H). Mit den Eigenschaften der Isopyromellithsäure und Trimesinsäure; dies sind dieselben Producte, welche auch die Hydromellithsäure liefert. Es hat also die isomere Umlagerung keinen Einfluss auf die Reihenfolge geübt, in welcher die Kohlensäuren abgespalten werden.

Brom wirkt in der Kälte auf die Hydromellithsäure gar nicht ein, bei 100° nur schwach, bei 180° rascher. Ein Theil der Säure bleibt unverändert, ein anderer verwandelt sich in eine bromhaltige Substanz, die nicht rein erhalten wurde. — Hydromellithsaures Silber und Brom geben Bromsilber und unveränderte Säure. — Salzsäure und chlorsaures Kali wirken aber in der Wärme nur schwach ein; der grösste Theil der Säure bleibt unzersetzt.

(Schluss folgt in No. 18.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Rhodanammonium; von Phipson. Dieses Salz löst sich bekanntlich in Wasser und Alkohol sehr reichlich und bewirkt dabei bedeutende Temperaturerniedrigung. 500 Gr. mit $^1/_2$ Liter Wasser von 96° übergossen und umgerührt, erniedrigten die Temperatur bis auf — 2°. Ebenso auffällig ist die Wärmeentwickelung beim Krystallisiren. Sobald aus der gesättigten Lösung ein grosser Krystall anschiesst, so werden die kleineren in seiner Umgebung in Folge der entstehenden Wärme gelöst und eine Reihenfolge schneller Strömungen macht sich in der Flüssigkeit wie an der Oberfläche bemerklich. Aus der wässrigen Lösung erhält man sowohl die bekannten Tafeln, als auch wenn sie weniger concentrirt ist, lange rechtwinklige Prismen. Die alkoholische Lösung zeigt das Phänomen der Uebersättigung in ausgezeichnetem Grade. Durch Jod oder Brom wird die gelbe Verbindung, die man *Schwefelcyan* nennt, abgeschieden. Sie ist unlöslich in Alkohol, löslich in Schwefelsäure. Auch bei der Einwirkung von Chlor bildet sich diese Verbindung, aber nur in concentrirten Lösungen. Die Analyse des sogenannten Schwefelcyans ergab, übereinstimmend mit Völckel und im Widerspruche mit Gerhardt, die Formel $C_8H_2N_4S_8O$. *(Chem. News. XIX. 109.)*

Ueber quantitative Bestimmung des Kupfers im Niederschlage durch Schwefelwasserstoff; von Emil Ulrici. Der Niederschlag, welcher aus Kupferlösung durch Schwefelwasserstoff entsteht, giebt nach starkem Glühen im bedeckten oder offenen Platintiegel einen Rückstand, welcher aus einem Gemenge von Cu_2S und CuO besteht. Im offenen Tiegel bildet sich mehr CuO; im bedeckten Tiegel dagegen geglüht, von Zeit zu Zeit vom Feuer genommen und ein wenig geöffnet, ist der Rückstand von immer gleichmässiger Zusammensetzung: $Cu_2S + CuO$. Da der Procentgehalt von Kupfer in CuO und Cu_2S derselbe ist, so kommt es bei der Berechnung des Kupfers nicht darauf an, in welchem Mengenverhältnisse die beiden Verbindungen neben einander vorhanden sind. *(Journ. prakt. Chem. CVII. 110.)*

Ueber Bessemerstahl und Heatonstahl; von C. Schinz. Angeregt durch eine Brochüre (Heaton's Process for the treatment of cast iron and the manufacture of steel) stellt der Verf. Vergleichungen zwischen diesen beiden Processen an. Streng genommen haben beide nur das gemein, dass sie die zur Affinirung des Roheisens nöthigen Reagentien auf eine bei weitem wirksamere Weise mit demselben in Contact bringen, als dies früher geschah. Aber während Bessemer zur Oxydation direct Luft anwendet, benutzt Heaton Natronsalpeter, welchen er auf das geschmolzene Roheisen einwirken lässt. Wenn nun behauptet wird, dass das Bessemerverfahren dem Heaton's gegenüber den Vortheil habe, dass das Reagens nichts koste, so beruht dies auf einem grossen Irrthum; denn genau betrachtet, ist eigentlich nicht der Sauerstoff der Luft das Reagens, sondern das Eisenoxyd und Oxydul, welches auf Kosten des Roheisens gebildet wird. Da das Verfahren Bessemers nur auf sehr reine und stark gekohlte Roheisensachen anzuwenden ist, welche einen sehr hohen Preis haben und die Praxis einen Abgang von $^1/_4$ dieses Roheisens nachweist, so kostet dieses Reagens keineswegs nichts, sondern mehr, als beim gewöhnlichen Puddelverfahren in Rechnung kommt. Dagegen liefert Bessemer's Verfahren gleich ein leichtflüssiges Product, welches sofort gegossen werden kann, während das nach Heaton's Verfahren erhaltene Product erst umgeschmolzen werden muss. Andererseits gewährt Heaton's Process den Vortheil, dass weit geringere Sorten Roheisen verwendbar sind, wodurch der Aufwand für den theuren Salpeter wenigstens z. Th. compensirt wird. Dieser Process ist noch weit entfernt, durch eine verbreitete und anhaltende Praxis geläutert und durch die Beiträge vieler Beobachter vervollkommnet zu sein, daher es auch nicht wohlthunlich ist, dessen ökonomische Seite jetzt schon positiv mit der des Bessemerprocesses in Parallele zu ziehen und zwar um so weniger, als der Zweck des ersteren nicht sowohl der sein kann, den letzteren zu ersetzen, als vielmehr geringere Roheisensorten zu einem, wenn auch vielleicht weniger werthvollen, für gewisse Zwecke dennoch brauchbaren Stahl zu verwerthen. *(Polyt. Journ. CXCV. 126.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 18. **Chemisches Central-Blatt.** 4. Mai 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Aus seinen Untersuchungen über die spec. Wärme des Wassers *(C.-Bl. 1870. 251)* hat JAMIN gefolgert, dass sie mit der Temperatur zunimmt, nach der Formel $\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{1}{1-0{,}00110t} = 1 + 0{,}00110\,t + (0{,}00110\,t)^2$, so dass also die Wärmemenge Q, welche nöthig ist, um die Temperatur eines Kgrm. Wasser von 0^0 auf t^0 zu erhöhen, $= t\left[1 + \frac{0{,}00110\,t}{2} + \frac{(0{,}00110\,t)^2}{3}\right]$ ist. Bei den Bestimmungen der *latenten Wärme des Eises* hat man angenommen, dass die spec. Wärme des Wassers bei allen Temperaturen dieselbe ist; LAVOISSIER fand sie = 75; REGNAULT, in Uebereinstimmung mit PREVOSTAYE und DESAINS = 79,25; führt man aber die durch obige Formel bedingte Correctur ein, so wird die von LAVOISSIER gefundene Zahl = 79,4, die von REGNAULT = 79,37. *(C. r. LXX. 715.)* — TROOST, L. und P. HAUTEFEUILLE, Verbrennungswärme des Bors und Siliciums. *(Bull. soc. chim.* [2.] *XIII. 213; C.-Bl. 1870. 129*. 145*. 200.)* — Die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze und die Verschiedenheit des Ausdehnungscoëfficienten der Gase und Dämpfe führt DUBRUNFAUT auf einen *Gehalt der trockenen Gase an Wasser* zurück; nach einer neuen (nicht beschriebenen) Methode habe er gefunden, dass in üblicher Weise getrocknete Luft nicht weniger als 0,0005 Grm. Wasser im Liter enthält und trockener Wasserstoff nicht weniger. *(C. r. LXX. 754.)* — HEATH, J. M., Ueber die Umstände, welche die Temperaturschwankungen in perfecten Gasen während der Expansion und Condensation hervorbringen. *(Phil. Mag.* [4.] *XXXIX. 288.)* — Nach R. THALÉN dehnen sich die dunkeln *Absorptionsstreifen des Jods* nicht auf die ganze Länge des sichtbaren Spectrums aus, sondern nur auf die zwischen den grünen und rothen Theilen gelegene Hälfte. Beim Maximum der Absorption hält sich auch der violette Theil ohne die geringste Veränderung; von diesem rührt die Farbe des Joddampfes her. Die successiven Streifen bilden nicht eine einzige Reihe, sondern mehrere mit einander untermengte, was sich sehr genau an den periodischen Veränderungen erkennen lässt, welche die Intensität der Streifen darbietet. Die zu einer gegebenen Reihe gehörigen Streifen sind nicht äquidistant, sondern ihre gegenseitigen Abstände wachsen fortwährend mit den Wellenlängen, obgleich diesen nicht proportional. Jeder Streif lässt sich auflösen in mehrere sehr feine Reihen, welche unter sich mehr oder weniger regelmässige Gruppen bilden. *(K. Svenska Vetensk. Acad. Handl. f. 1869; Pogg. Ann. CXXXIX. 503.)* — CH. HUNT bestreitet die Angabe von SILLIMAN, dass die *Lichtstärke* im Quadrate des verbrauchten Gases zunimmt *(C.-Bl. 1870. 161)*; seine Versuche stimmten hiermit nicht überein; aber auch die alte Annahme, dass die Lichtstärke proportional sei dem Vol. des

verbrauchten Gases, traf nur annähernd zu beim Verbrauche von 5 Cubikfuss in der Stunde. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 146.)*.

E. Royer hat gefunden, dass, wenn man in die poröse Zelle des Grove'schen oder Bunsen'schen Elements einen continuirlichen Strom *Kohlensäure* leitet, diese *zu Ameisensäure reducirt* wird. Sie fand sich sowohl in der inneren Zelle als in der Aussenflüssigkeit vor, und zwar in um so grösserer Menge, je länger (5—20 Tage) die Versuche dauerten; sie wurde nachgewiesen durch Reduction der Silber- und Quecksilbersalze und Zersetzung ihrer Alkalisalze zu Kohlenoxyd. Oxalsäure als Zwischenproduct konnte nicht nachgewiesen werden. Mit nicht amalgamirtem Zink entstand mehr Ameisensäure als mit amalgamirtem. *(C. r. LXX. 731.)*

J. A. Wanklyn hatte gegen E. Frankland und B. F. Duppa den Einwand erhoben, dass sich bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther kein Wasserstoff entwickele; es sei also unzulässig, diese Annahme zur Erklärung der Reaction zu benutzen. Frankland und Duppa halten nun dem gegenüber ihre Behauptung aufrecht. Wenn man, wie sie thaten, Essigäther über Natrium destillire, so entwickele sich von Anfang bis zu Ende reiner Wasserstoff; in welcher Menge, konnte nicht ermittelt werden, weil nicht aller Essigäther zersetzt wird und man wegen der feinen Vertheilung des Natriums im teigigen Producte nicht bestimmen kann, wann das Natrium völlig verbraucht ist; die gemessene Menge Wasserstoff betrug aber auf 1 Mol. Essigäther etwas über $^1/_2$ Atom Wasserstoff. Der Essigäther war mit der grössten Sorgfalt bereitet worden; er liess bei mehrtägigem Stehen über Chlorcalcium dasselbe unverändert und wurde dann bis 14 Tage lang mit viel Natriumamalgam gekocht, welches den Essigäther nicht angreift, aber den Alkohol schnell zerstört und entfernt, selbst wenn er nur in sehr kleinen Mengen zugesetzt wird. Wanklyn habe seine Versuche unter ganz anderen Verhältnissen, namentlich im geschlossenen Rohre, unter Druck bei 100 und 130° angestellt; Cailletet hat aber gefunden, dass die Entwickelung von Wasserstoff aus Zink und Salzsäure oder aus Natriumalgam und Wasser unter Druck abnimmt und zuletzt ganz aufhört; Wanklyn selbst habe aber in 2 oder 3 seiner derart ausgeführten Versuche gleichwohl noch die Entwickelung von Wasserstoff beobachtet, obwohl er mit sorgfältig von Alkohol und Wasser befreitem Essigäther gearbeitet habe. *(Phil. Mag. [4.] XXXIX. 309.)* — Wanklyn entgegnet, dass schon Löwig und Weidmann (1840) bei der Einwirkung von Kalium auf Essigäther die Bildung von Kaliumäthylat und einer reducirten Essigsäure ohne Entwickelung eines permanenten Gases beobachtet haben, während Geuther, und diesen bestätigend auch Frankland und Duppa, die Entwickelung von Wasserstoff annehmen. Wanklyn zeigte darauf, dass das von Geuther beschriebene Product $\Theta_6H_9Na\Theta_3$ gleich sei drei At. Acetyl und einem At. Natrium, dass ferner bei der Einwirkung der Alkalimetalle auf Essigäther $^1/_4$ des Metalls in die neue Verbindung eingeht, $^3/_4$ aber Alkaliäthylat bilden, und dass endlich bei Anwendung reinen Essigäthers und wenn die Bildung secundärer Producte vermieden wird, kein permanentes Gas auftritt. Frankland und Duppa scheinen jetzt anzunehmen geneigt, dass neben der Reaction, bei welcher auf das Aeq. Natrium 1 Aeq. Wasserstoff entwickelt wird, eine andere Reaction ohne Entwickelung von Wasserstoff verläuft, und scheinen der Ansicht, dass die eine bei hohem Drucke, die andere bei niederem Drucke vor sich geht. Wanklyn hat aber keinen Versuch bei hohem Drucke ausgeführt, einige bei gewöhnlichem. Die Frage, ob bei der Reaction Wasserstoff entwickelt werde oder nicht, sei einfach Sache der Erfahrung, und diese hat Wanklyn ergeben, dass Natrium weder bei seiner Einwirkung auf Essig-, noch auf einen anderen Aether, Wasserstoff entwickele; aller Wasserstoff, den F. und D. erhielten, stammte nicht vom Essigäther, sondern von Alkohol. *(Phil. Mag. a. a. O. 286.)* — A. Ladenburg pflichtet, wie bereits (S. 258) angegeben, Wanklyn bei. Chlorsilicium, $SiCl_4$, wirkt zwar auf sog. reinen Essigäther in der Kälte unter Entwickelung von Salzsäure ein, die Entwickelung hört aber bald auf und die beiden Verbindungen können dann auf 120° erhitzt werden, ohne dass eine weitere Einwirkung stattfindet. Wird nach gewöhnlicher Methode dargestellter Essigäther, der wochenlang über Chlorcalcium gestanden hat und über frisch geschmolzenem Chlorcalcium destillirt worden war (wobei er bei 72—74° überging) im zugeschmolzenen Rohre auf 200° erhitzt und von Neuem destillirt, so bleibt noch bei 80° ein Rückstand, der sauer reagirt, mit kohlensaurem Natron braust und deutlichen Essiggeruch besitzt. Essigäther, der von Chlorsilicium nicht mehr angegriffen wird, wird auch von (metallglänzendem) Natrium nicht mehr angegriffen, auch beim Siedepunkte des Essigäthers nicht; erst nach mehrstündigem Kochen bemerkt man Spuren von weissen Flecken. Im zugeschmolzenen Kolben muss man den Essigäther mit dem Natrium oft stundenlang auf 100° erhitzen, ehe Einwirkung beginnt, und in diesen Versuchen hat L. nur einmal eine sehr geringe Menge eines brennbaren Gases wahrgenommen, während die dem Natrium entsprechende Menge Wasserstoff mehrere hundert C.-C. hätte betragen müssen. Das Natrium ging dabei in eine organische Verbindung und in Chlornatrium über; da Natrium selbst bei hohen Temperaturen nicht auf Chlorsilicium einwirkt, so nimmt L. an, das Natrium zerlege den Essigäther unter Bildung von Natriumäthylat, das mit den noch vorhandenen Spuren Chlorsilicium Kieselsäureäther und Kochsalz giebt.

Essigäther entwickelt auch mit Phosphoroxychlorid Salzsäure, lebhafter in der Wärme, die Entwickelung hört aber auf, und so gereinigter Essigäther wird vom Natrium auch erst gegen 100° angegriffen. L. nimmt demnach an, dass das Natrium erst in viel höheren Temperaturen auf den Essigäther einwirke, als gewöhnlich angegeben wird, und zwar ohne Wasserstoffentwickelung. Wahrscheinlich bildet sich dabei u. A. Natriumäthylat, wofür die Versuche von Geuther, sowie die von Friedel über die Zersetzung des Amyläthers durch Natrium, sprechen *(Ber. ch. Ges. III. 305.)*

Das *Xylol aus Steinkohlentheeröl* besteht nach R. Fittig, wie derselbe schon früher *(C.-Bl. 1869. 316)* fand, aus Isoxylol und Methyltoluol; es giebt bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Terephtalsäure (aus Methyltoluol) und hauptsächlich Isophtalsäure. So verhielten sich Xylole verschiedenen Ursprungs, auch das von Beilstein und seinen Schülern untersuchte. Die Ausbeute an diesen Säuren ist jedoch geringer, als dem Verbrauche von Xylol entspricht; diese Verminderung der Ausbeute rührt nicht von einer Oxydation der Säure zu Kohlensäure und Wasser her, weil diese zu langsam erfolgt; es entsteht auch keine Phtalsäure, wohl aber eine erhebliche Menge *Benzoësäure* sowie eine der Toluylsäure isomere einbasische Säure und eine kleine Menge wirklicher Toluylsäure. Wahrscheinlich stammt die Benzoësäure von einem Kohlenwasserstoffe *(Aethylbenzol?)* von einem dem des Xylols nahe liegenden Siedepunkte. Beim Nitriren des Xylols wurden die charakteristischen Trinitroxylol (Schmelzp. 176—177°) und *Trinitromethyltoluol* (Schmelzp. 137—138°) erhalten, daneben eine dritte isomere, bei 129,5° schmelzende Trinitroverbindung, die sich als eine Verbindung von 3 Th. Trinitroisoxylol mit 1 Th. Trinitromethyltoluol erwies und aus ihren Bestandtheile (durch Krystallisiren des Gemenges) dargestellt werden konnte; neben diesen krystallinischen Producten entstanden aus dem Xylol noch flüssige Nitroverbindungen in grosser Menge, die weder Derivate des Isoxylols noch des Methyltoluols sein konnten, sondern von anderen noch unbekannten Kohlenwasserstoffen abstammen mussten. Ein Xylol, mit dem Beilstein und seine Schüler arbeiteten, besteht demnach nicht; die von Beilstein beschriebenen festen Substitutionsproducte sind Abkömmlinge des Isoxylols, die flüssigen Gemenge, die Oxydationsproducte dagegen Abkömmlinge des Methyltoluols. — Der Versuch, durch partielle Oxydation des Xylols Isoxylol rein zu erhalten, ergab kein günstiges Resultat; es wurde neben dem Methyltoluol auch viel Isoxylol oxydirt. — Das Isoxylol ist *Metaxylol* (1:3), da es aus Mesitylen (1:3:5) entsteht; das Methyltoluol ist *Paraxylol* (1:4), weil das zweite Methylatom an der Stelle steht, welche im Bromtoluol vom Brom eingenommen wird. Da F. das Bromtoluol, aus welchem er das Methyltoluol darstellte, nur durch Destillation reinigte, und neben Parabromtoluol bei der Einwirkung von Brom auf Toluol auch kleine Mengen der Isomeren entstehen, so hätte sein Paraxylol auch kleine Mengen der isomeren Xylole enthalten können; Metaxylol hätte aufgefunden werden müssen, was nicht der Fall war. Orthoxylol kann vorhanden gewesen sein, aber nur in sehr geringer Menge. — Die aus dem Substitutionsproducte des Steinkohlenxylols durch Oxydation erhaltene Paranitro-, Parachlor-, Parabromtoluylsäure etc. sind keine Substitutionsproducte der wahren Toluylsäure, sondern einer ihr isomeren, wie die Versuche von Ahrens *(C.-Bl. 1869. 932)* bewiesen haben. Die als Xylolschwefelsäure, Xylolsulphochlorid, xylolschweflige Säure, Xylolsulphhydrat etc. beschriebenen Verbindungen sind höchst wahrscheinlich, wie alle flüssigen Producte aus dem Xylol, Gemenge; ebenso unsichere Resultate muss die Untersuchung von Pieper über die Amine des Xylolalkohols ergeben haben. *(Ann. Ch. Pharm., CLIII. 265.)* — * In Gemeinschaft mit H. E. Storrs hat Fittig *Derivate der Isophtalsäure* dargestellt (den Aether, Nitroisophtalsäure, ihren Aether und Salze dieser, und die Amidoisophtalsäure sowie Salze dieser). *(A. a. O. 283.)* — Fittig, R. und P. Bieber, Synthese einer mit der Zimmtsäure homologen Säure. *(Ann. Ch. Pharm., CLIII. 358; C.-Bl. 1869. 932.)*

Champion und Pellet, Darstellung der Bromwasserstoffsäure. *(Bull. soc. ch.* [2.] *XIII. 197; C.-Bl. 1870. 243.)* — Ch. Violette hat auf folgende Weise *Selen im käuflichen Kupfer* nachgewiesen. Das Kupfer wurde in einem Muffelofen oxydirt und das Oxyd mehrere Stunden in einem Strome trockener Luft zur Rothgluth erhitzt, wobei sich nach einiger Zeit in dem kälteren Theile des Rohres ein weisser Ring von durchsichtigen gestreckten Krystallen (selenige Säure) absetzte. Diese zerfliessen schnell an der Luft und lösen sich vollständig in Wasser, ihre Lösungen werden durch Ammoniak nicht blau und geben mit salpetersaurem Silber einen in Wasser wenig, in Salpetersäure völlig löslichen Niederschlag. Durch Wasserstoff in der Wärme oder durch schweflige Säure in der Kälte wird der weisse Ring roth (Selen), verflüchtigt sich ohne Rückstand, löst sich in rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe, und Wasser giebt mit dieser Lösung einen rothen Niederschlag. Schwefelwasserstoff färbt den Ring rothbraun; es lässt sich dann vollständig zu einem orangerothen, lebhaft glänzenden Ringe verflüchtigen. Das untersuchte Kupfer stammte aus Chili. *(C. r. LXX. 729.)* — Auf die Gegenwart von Selen im Kupfer führt Violette auch zum Theil die ***saure Reaction des bei der Elementaranalyse entstehenden Wassers*** zurück; er konnte in solchem neben Salzsäure auch selenige Säure nachweisen *(a. a. O. 730.)* — H. B. Gibbins unterwirft den Vorschlag von P. W. Hofmann *(C.-Bl. 1870. 86)* bei der *Schwe-*

felsäurefabrication den Dampfstrahl so zu regeln, dass in der ersten Kammer Säure von 60° B. entsteht, einer Kritik. Säure von 1,676—1,714 Dichte löse soviel Stickoxyd, dass das Blei der Kammer heftig angegriffen werde; auch lasse sich das gelöste Stickoxyd durch das Kochen nicht entfernen und die concentrirte Säure entwickele beim Verdünnen mit Wasser starke rothe Dämpfe. *(Ch. News XXI. 132.)* — SCHULTZ-SELLACK, C., Modificationen des Schwefelsäure-Anhydrids. *(Poggend. Ann., CXXXIX. 480; C.-Bl. 1870. 229.)* — Zur *Fabrication von Aetznatron* aus Kochsalz hat BACHET folgendes Verfahren angegeben. Es werden 100 Th. Bleiglätte, 70 Salz und 50 Kalkhydrat mit etwas Wasser (zur Lösung des Salzes) gemahlen, wobei die Zersetzung fast augenblicklich einzutreten scheint; es werden so 19—20 p. c. des Salzes in Natronhydrat verwandelt, während die Glätte, allerdings nur theilweise, in Chlorblei und Bleioxydhydrat übergeht. Der aus der Mühle genommene Teig wird unter einem Drucke von nahezu 10 Atmosphären ausgepresst, die Lauge, zur Entfernung des gelösten Bleis, durch Kalkhydrat filtrirt und die Flüssigkeit in einer eisernen Pfanne abgedampft; das sich absetzende Kochsalz wird herausgenommen. Auch kann man die abgepresste Flüssigkeit nochmals mit Glätte und Kalk auf die Mühle geben, wodurch die Zersetzung des Salzes auf 47—50 p. c gebracht werden kann. Das Bleioxydhydrat, das nicht zersetzend auf das Salz wirkt, wird mit dem Chlorblei zu Bleioxyd verarbeitet: man trocknet die Presskuchen bei 155°, wobei das Hydrat sein Wasser verliert, und trägt sie langsam in kochendes Kalkwasser ein, wobei das Chlorblei zu Oxyd zersetzt wird. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 153.)* — F. GUTZKOW verfährt bei der *Darstellung von Feinsilber* in folgender Weise. Der Silberbarren, welcher meist Kupfer und Blei enthält, wird granulirt, die Metalle mit conc. Schwefelsäure oxydirt, und die noch heisse Lösung (von 30 Kgrm. Silber) in (140—150 Liter) Schwefelsäure von 58° B., die auf 130° C. erhitzt ist, gegossen. Wenn sich das schwefelsaure Blei abgesetzt hat, giesst man die noch heisse Flüssigkeit ab; das sich beim Erkalten absetzende schwefelsaure Silber wird nach 12 St. gesammelt und man trägt es in eine heisse Lösung (140—150 Liter) von Eisenvitriol in Wasser (15—30° B) ein, worauf sich das metallische Silber in feiner Vertheilung absetzt. Dasselbe wird gewaschen, getrocknet und geschmolzen. Die Bäder können zu neuen Operationen verwendet werden. Die jetzt Eisenoxyd haltende Lösung wird durch Digestion mit Eisen in der Wärme wieder in eine Eisenvitriollösung verwandelt. *(Monit. sc. 1870., 128; Pol. C.-Bl. 1870. 569.)*

Setzt man zu einer siedenden Lösung von *Kaliumquecksilberjodid*, HgK_2J_4, schwefelsaures *Kupfer*, so entwickelt sich nach WILLM und CAVENTOU viel freies Jod, und scheidet sich sofort ein braunes Pulver aus, das beim Erkalten schön roth wird. Wird es in Wasser suspendirt oder in trockenem Zustande erwärmt, so färbt es sich dunkler und beim Erkalten wieder heller, ohne dass es dabei sonst verändert wird. Verff. betrachten diese Substanz im Gegensatze zu MEUSEL *(C.-Bl. 1870. 164)* nicht als ein Gemenge, sondern als eine Verbindung von Quecksilberjodid und Kupferjodür; denn es lässt sich nicht einsehen, warum das neue Jodid, das in der Kälte dunkler als Quecksilberjodid ist, beim Erwärmen noch dunkler werden sollte, wenn es nur ein Gemenge von rothem Quecksilberjodid mit dem so wenig gefärbten Kupferjodür wäre. Ferner wird es vom Jodkalium in der Kälte nur langsam zersetzt, während das Quecksilberjodid vom Jodkalium leicht gelöst wird; beim Erwärmen löst sich dagegen das Quecksilberjodid auf und das Kupferjodür bleibt zurück. Das neue Jodür hat die Zusammensetzung $Hg(Cu_2)J_4$. Kocht man es mit Ammoniak, so erhält man eine blaue Lösung und eine sehr dichte braune, schon bei geringer Temperaturerniedrigung erstarrende Flüssigkeit; die blaue Lösung setzte beim Erkalten eine Ammoniakverbindung von Kupferjodid-Quecksilberjodid ab (die Bildung von Kupferjodid erklärt sich aus der Abscheidung von metallischem Quecksilber), die sich beim Trocknen in der Wärme unter Abgabe allen Ammoniaks und von Jod in das ursprüngliche Kupferjodür-Quecksilberjodid verwandelt. Die braune Substanz giebt beim Kochen mit schwachem Ammoniak grüne Krystalle, die eine Verbindung von Ammoniak mit Kupferjodür-Quecksilberjodid zu sein scheinen. *(Bull. soc. chim. [2.] XIII. 220.)*

HOW, Beiträge *zur Mineralogie von Neuschottland* (Natroborocalcit in deutlichen Krystallen; Silicoborocalcit in krystallinischen Knoten; Incrustation von Gyps mit borsäurehaltigem Glaubersalze und Epsomit; vergl. ferner folgende Artikel). *(Philos. Mag. [4.] XXXIX. 275.)* — Tafelförmiger *Selenit* fing nach HOW schon bei 88° an Wasser zu verlieren (in 30 Min. 0,94 p. c.), der Verlust betrug in 3 Stunden, während die Temp. auf 93° stieg, 6,39 p. c., während *fasriger Gyps* bis dahin sein Gewicht nicht änderte. Bei 100° verlor tafelförmiger Selenit in 1 St. 2,41 p. c., fasriger Gyps die erste halbe Stunde Nichts, und nur 0.55 p. c. während 1 St. Dann nahm bei 100° in beiden Fällen der Verlust schnell zu, der tafelförmige G. verlor in 6 St. 14,1 p. c , der fasrige 12—15 p. c. In höherer Temp. verlor der tafelförmige 20,77 p. c., der fasrige 20,82 (ber. 20,88). Der tafelförmige G. nahm in 2 Tagen im Zimmer 5,47 p. c. an Gewicht zu, fasriger, der 20,71 p. c. verloren hatte, in 36 St. nur 0,02 p. c., eine andere Probe fasriger, der 20,71 p. c. verlor, in 2 Tagen 13,97 p. c. In feuchter Luft wurde die Zunahme kaum grösser. Fasriger G., der bei 100° 5,37 p. c. verloren hatte, nahm bei mehrtägigem Stehen im Zimmer und bei 2tägigem Verweilen in

feuchter Luft nur 0,07 p. c. auf. *(Phil. Mag. [4.] XXXIX. 279.)* — Nach How lässt sich der *Natroborocalcit* (Ulexit) und der *Silicoborocalcit* (Howlit) statt des Borax als *Flussmittel beim Schweissen* von Eisen und Stahl anwenden. *(Phil. Mag. [4.] XXXIX. 279.)* — *Rohsalpeter* aus Peru fand R. Wagner bestehend aus 94,03 p. c. Natriumnitrat, 0,31 Natriumnitrit, 1,52 Chlornatrium, 0,64 Chlorkalium, 0,92 Natriumsulphat, 0,29 Natriumjodat, 0,96 Chlormagnesium, Spuren Borsäure, 1,96 Wasser mit kleinen Mengen Humussubstanzen. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 134.)*

E. Ritter hat in der *Galle* (Mensch, Rind, Schaf, Schwein, Hund, Katze) einen *blauen* Farbstoff gefunden, der sich von dem blauen Farbstoffe, den Jaffé durch Salpetersäure aus dem gewöhnlichen Farbstoffe der Galle erhielt, dadurch unterscheidet, dass er sich in Chloroform und in Säuren nicht, in Alkalien farblos oder mit gelblicher Farbe löst (das blaue Pigment Jaffé's löst sich dagegen in Chloroform und in Säuren, in Alkalien mit violetbrauner Farbe). Vom Indigo unterscheidet sich der blaue Farbstoff dadurch, dass seine Lösung in Zucker und Alkali nach dem Neutralisiren an der Luft eine braune Substanz absetzt, die erst nach einigen Tagen, manchmal erst nach einem Monate, wieder blau wird. Verf. gewann den Farbstoff so, dass er die filtrirte Galle mit Chloroform, das abgegossene Chloroform bis zur völligen Entfärbung mit sehr stark verdünnter Natronlauge schüttelte und das Gemisch beider Flüssigkeiten mit Salzsäure neutralisirte; das Chloroform wird dabei wieder gelb, die wässrige Lösung hält die blaue Substanz suspendirt. Das Pigment findet sich nicht immer. *(Bull. soc. ch. [2.] XIII. 212.)* — Scheurer-Kestner, A., Die Zusammensetzung fossiler Knochen. *(Bull. soc. ch. [2.] XIII. 199; C.-Bl 1870. 35.)* — Montdesir, Pierron de, Desinfection der Luft. *(C. r. LXX. 735.)* — Montanier, Verbrennung der Miasmen *(a. a. O. 737.)*

Eine *baktrische Münze* aus dem 2. Jahrh. v. Chr. fand W. Flight bestehend aus 77,585 p. c. Kupfer, 20,038 Nickel, 0,544 Kobalt, 1,048 Eisen, 0,038 Zinn, Spur Silber, 0,090 Schwefel. Sie hatte demnach fast die Zusammensetzung der belgischen 5- und 10-Centimesstücke, die 75 p. c. Kupfer und 25 Nickel enthalten. Zwei andere baktrische Münzen erwiesen sich ähnlich zusammengesetzt, enthielten aber kein Silber. F. glaubt, dass diese Münzen aus einem Kupfer, Nickel und Eisen enthaltenden Schwefelkies nach einem ähnlichen Verfahren, wie das zu Kleva in Schweden gebräuchliche, bereitet worden sind. *(Pogg. Ann. CXXXIX. 507.)*

Die *Pottasche*, welche man aus der vergohrenen Melasse des Rübenzuckers gewinnt, enthält nur wenig kohlensaures, aber viel schwefelsaures Kali, weil man die Melasse vor der Gährung mit Schwefelsäure versetzt. Crespel und Bocquet schlagen vor, der Schlempe die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt wieder zu entziehen; man soll dazu den kohlensauren Baryt verwenden, der aus den Rückständen von der Darstellung des Zuckers aus Melasse mittels Baryt gewonnen wird. *(Monit. sc., 1870. 24; Polyt. C.-Bl. 1870. 575.)*

Duquesne und Gil geben ein neue Modification der *Zuckerfabrication* an. Die fein geschnittenen Rüben werden in einer Batterie von 14 Gefässen ausgelaugt; in das viertletzte Gefäss wird Schwefelsäure gegeben, um die „Rüben zu tödten" und die Base zu binden, in das drittletzte eine Milch von schwefligsaurem Kalke; der entstehende Gyps wirkt als Scheidemittel, die schweflige Säure antiseptisch und entfärbend. Der abfliessende Saft wird mit etwas Kalk gekocht, nach Abnahme des Schaums über Kohle filtrirt, auf 30° B. eingedampft und abermals filtrirt, dann in geschlossenen Gefässen mit dem 4fachen Volum Alkohol gemischt (Verfahren von Pesier), vom Niederschlage getrennt, im Destillationsapparate vom Alkohol befreit und im Vacuum verkocht. Das erste und zweite Product geht direct zur Consumtion. Aus 10proc. Rüben sollen im Ganzen 8 p. c. Rohzucker gewonnen werden. *(Sucrerie indigène 1870. No. 12; Polyt. J. CXCVI. 83.)* — Boivin, Loiseau u. Cp. verwenden zur Reinigung des geringsten Zuckers statt Blut und Kohle das Kalkcarbonat-Saccharat *(C.-Bl. 1868. 1002)*. Mit diesem wird die Zuckerlösung gekocht, der entstehende trübe Syrup durch Sackfilter filtrirt, zur Entfernung des überschüssigen Kalkes saturirt, aufgekocht, wieder durch Sackfilter, dann durch Kohle filtrirt und wie gewöhnlich verarbeitet. Der sich beim Klären und Saturiren bildende Schlamm wird in Filterpressen abgeschieden, dreimal ausgewaschen, wobei in den Kuchen kaum Spuren Zucker zurückbleiben und die Waschwässer zur Darstellung des Reinigungsmittels verwendet. *(Sucr. 1870. No. 14; Polyt. J. a. a. O. 84.)*

Eine *Lösung von Corallin* in einer siedend heissen Mischung von 1 Th. syrupdickem *Wasserglase* und 4 Th. Wasser giebt nach C. Puscher eine schöne Anstrichfarbe für Holz, Papier etc.; die Lösung gelatinirt nach 1—2 Tagen. Ponceau giebt eine haltbare Lösung. Vesuvin und Anilingelb lösen sich leichter in Wasser als in Wasserglas. *(Bayr. Ind.-Bl.; D. Ind.-Ztg. 1870. 155.)* — A. Kielmeyer verwendete zum *Drucken von Naphtylamin-Violet* eine Flüssigkeit, die erhalten wurde durch Kochen von 456 Grm. Stärke und 1,1 Liter Wasser mit 118 trockenem (reinem, wenn nöthig durch Umkrystallisiren des schwefelsauren Salzes gereinigten) Naphtylamin und 79 Grm. einer Salzsäure von 1,12 Dichte, und der nach dem Erkalten eine Lösung von 13,5 Grm. chlorsaurem Kali und 0,3 Liter Wasser zu-

gesetzt wurde. Nach dem Drucken und nach 3tägigem Hängen war die Zeichnung durch frei gewordene Salzsäure grau; es wurde durch Soda passirt und dann noch ein Seifenbad gegeben, wobei eine reine Violetnüance hervortrat. Das Violet ist zwar vollkommen ächt, allein nicht so feurig, wie Anilinviolet oder Krappviolet, erträgt aber nicht einmal schwaches Chloren, auch nicht das Dämpfen und ändert seine Nuance mit der Temperatur der Trockenplatten etc. *(Polyt. J. CXCVI. 67.)* — Der *chinesische Goldlack* wird nach Wiederhold dargestellt durch Auftragen eines fetten gelben Lackfirniss auf eine Staniolunterlage. *(Gewerbeblätter; D. Ind.-Ztg. 1870. 145.)* — Borrie, John, Röstofen für Eisenerze. *(Berggeist 1870. No 4; Pol. C.-Bl. 1870. 536.)* — *Hämmerbares Gusseisen* stellen J. E. Poulet, E. Nagant u. Cp. dadurch her, dass sie das Gusseisen in eine glasartige Schlacke eintauchen, die aus Kieselsäure, Natron oder Kali, und Thonerde oder Kalk besteht und in der Eisenoxyd, am Besten Eisenglanz oder manganhaltiges Eisenerz gelöst ist *(D. Ind.-Ztg. 1870. 158.)* — *Verbrannten Gussstahl stellt man wieder her*, wenn man ihn rothwarm in ein zusammengeschmolzenes Gemenge von 3 Th. Colophonium und 2 Th. gekochtem Leinöl taucht; man härtet am Besten dunkelroth in Regenwasser. *(Prakt. Maschinen-Constructeur; Polyt. C-Bl. CXCVI 88.)* — Nach Chandler steigt die Temperatur des Petroleums in brennenden Lampen auf 24,5—38°. *(J. f. Gasbel., 1870. 156; D. Ind.-Ztg. 1870. 145.)* — Pubetz, A., Das Bleichen mittels Hochdruck. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 145.)*

Ueber die Mellithsäure,

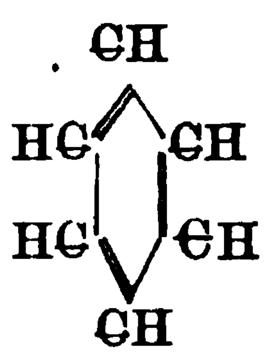
von

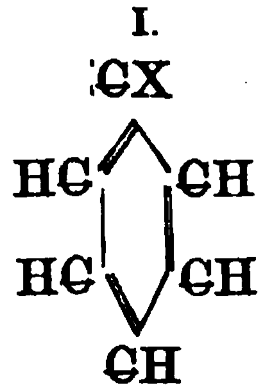
Adolf Baeyer.

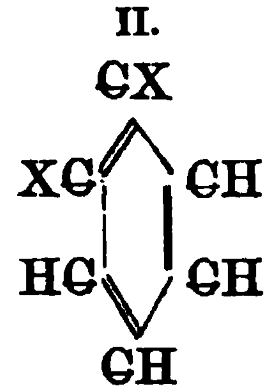
(Schluss.)

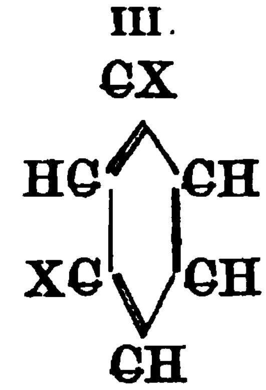
Die im Vorstehenden beschriebenen Säuren zerfallen in zwei Classen:

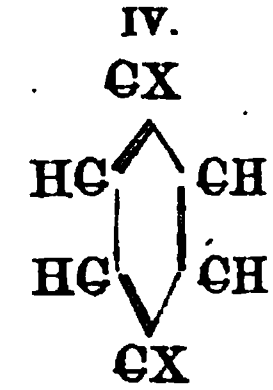
1) *Benzolcarbonsäuren.* Nach Kekulé's Benzöltheorie existiren deren 12, und zwar von der Hexa-, Penta- und Monocarbonsäure je eine, von der Tetra-, Tri- und Dicarbonsäure je drei Modificationen:


Benzol

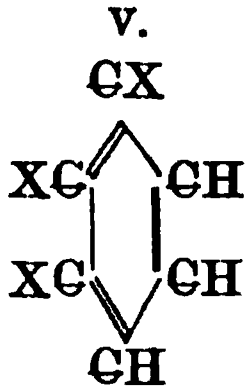
I.

Benzoësäure (Benzolcarbonsäure) 1basisch

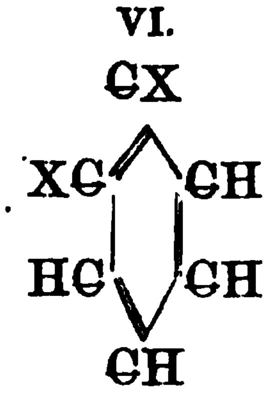
II.

Phtalsäure (Benzolorthodicarbonsäure)

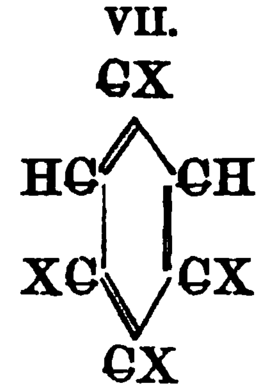
III.

Isophtalsäure (Benzolmetadicarbonsäure)

IV.

Terephtalsäure (Benzolparadicarbonsäure)

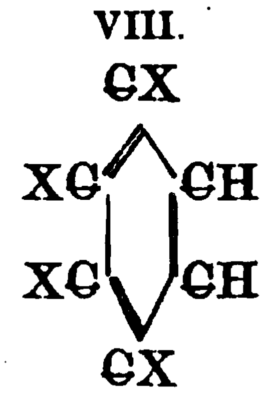
II.–IV.: 2basisch

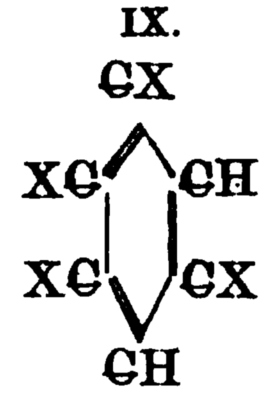
V.

Hemimelliths. (Benzolorthodicarbonsäure)

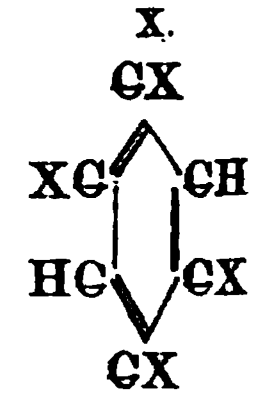
VI.

Trimellithsäure (Benzolmetatricarbonsäure)

VII.

Trimesinsäure (Benzolparatricarbonsäure)

V.–VII.: 3basisch

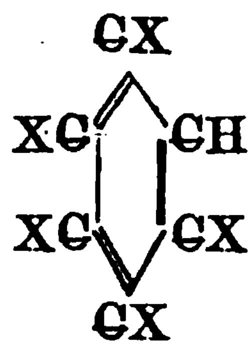
VIII.

Isopyromelliths. (Benzolortho-tetracarbonsäure)

IX.

Unbekannt (Benzolmeta-tetracarbons.)

X.

Pyromelliths. (Benzolpara-tetracarbons.)

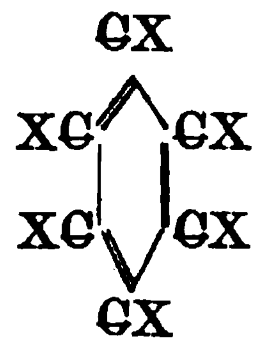
VIII.–X.: 4basisch

XI.



Unbekannt
(Benzolpentacarbonsäure)
5basisch

XII.



Mellithsäure
(Benzolhexacarbonsäure)
6basisch.

Die bereits bekannten Säuren dieser Gruppe: Pyromellithsäure, Trimesinsäure, Phtalsäure, Isophtalsäure, Terephtalsäure und Benzoësäure können, wie die vorstehende Untersuchung zeigt, alle, mit Ausnahme der Terephtalsäure, von der nur zweifelhafte Spuren beobachtet wurden, durch abwechselndes Reduciren und Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure aus der Mellithsäure dargestellt werden; dazu sind drei neue: die vierbasische Isopyromellithsäure und die beiden dreibasischen, Hemi- und Trimellithsäure aufgefunden worden, während die fünfbasische und eine vierbasische noch unbekannt sind. Es ist auffallend, dass die Mellithsäure durch die genannte Behandlung nicht alle Säuren liefert, da die Reaction der Schwefelsäure auf die Hydromellithsäure eine so gelinde ist, dass in vielen Fällen nur der Wasserstoff abgespalten wird, ohne dass eine Kohlensäure austritt. Verf. neigt sich der Ansicht zu, dass der Grund hiervon in einer ähnlichen leichten Zersetzbarkeit jener unbekannten Säuren liegen mag, wie solche bei der Mellithsäure und bei der Hemimellithsäure direct beobachtet werden konnte: beide sind nämlich nicht ohne Zersetzung flüchtig, jene liefert Pyromellithsäure und diese Phtal- und Benzoësäure. So mag sich auch die fünfbasische Säure gleich weiter in eine vierbasische oder eine dreibasische zersetzen. Verf. hat hierüber schon früher Ansichten ausgesprochen, auf deren weitere Entwickelung er vorläufig bis zur Gewinnung weiterer Anhaltspunkte verzichtet. *

* Die Ursache dieser leichteren Zersetzbarkeit der genannten Säuren könnte nach dem Verf. in der Gruppirung der Carboxyle liegen. Die Mellithsäure, in welcher aller Wasserstoff des Benzols durch Carboxyl vertreten ist, enthält zwei Drillinge (zweimal drei benachbarte) Carboxyle; sie zerfällt, indem jeder dieser Drillinge eine Kohlensäure verliert:

$$C_6(CO_2H)_6 = C_6H_2\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>O\right)_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Mellithsäure Pyromellithanhydrid

(vergl. oben S. 269). Von den drei dreibasischen Säuren enthält die Trimesinsäure die Carboloxyle an den Stellen 1 3 und 5 (Fittig); will man eine Aehnlichkeit in der Gruppirung der Carboxyle als die Ursache der analogen Zersetzbarkeit zwischen Mellithsäure und Hemimellithsäure ansehen, so muss letzterer die Constitution V. zugeschrieben werden; dann würde ihre Zersetzung zu Phtalanhydrid ebenfalls auf die Abgabe einer Kohlensäure aus einem Carboxyldrillinge zurückzuführen sein:

$$C_6H_3(CO_2H)_3 = C_6H_4\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>O\right) + CO_2 + H_2O$$

Hemimellithsäure.

Von sämmtlichen übrigen Carbonsäuren des Benzols finden sich analoge Drillingsgruppirungen zunächst noch unter IX. und XI. Diese beiden Säuren sind unbekannt: sie mögen sich, da ihre Darstellung bei hoher Temperatur erfolgt, wegen der Neigung der in ihnen enthaltenen Drillingsgruppen zur Abgabe von Kohlensäure bei der Bereitung zersetzt haben. Allerdings enthält auch noch die Säure VIII. (Isopyromellithsäure) drei benachbarte Carboxyle; da diese beständig ist, so wirkt vielleicht die Nähe des an der 4. Stelle befindlichen Carboxyls so, dass es den Austritt von Kohlensäure verhindert, indem 1,2 und 3,4 Anhydrid bilden; indess ist dies, wie Verf. bemerkt, ein schwacher Punkt der Theorie, da man von der Mellithsäure dasselbe sagen könnte. Auf Grund dieser Anschauung sind auch die obigen Constitutionsformeln aufgestellt: wenn nämlich Trimesinsäure 1 3 5 (Fittig) und Hemimellithsäure (1 2 3) ist, so bleibt für Trimellithsäure nur (1 2 4) übrig; da aus Trimesinsäure durch Abspaltung von CO_2 Isophtalsäure entsteht, so muss diese (1 3) sein; gilt für die

2) Von den *Hydrobenzolcarbonsäuren* war bis jetzt nur die Benzoleinsäure von HERRMANN und die Hydrophtalsäure von GRÄBE und BORN * bekannt.

Verf. hat diesen drei neue hinzugefügt: die Hydromellith-, die Hydropyro- und die Hydroisopyromellithsäure, sowie neuerlich noch die Mesohydromellithsäure ** und die Tetrahydrophtalsäure (s. o. S. 269 Note).

In Bezug auf die Constitution dieser Hydrosäuren folgt der Verf. der von GRÄBE gelegentlich der Mittheilungen über Hydrophtalsäure ausgesprochenen Ansicht. Diese ist im Wesentlichen folgende: Das Benzol und seine Derivate tragen im Allgemeinen den Charakter gesättigter Verbindungen, besitzen aber dennoch die Fähigkeit, sich mit 2, 4 oder 6 einwerthigen Elementen oder Atomgruppen zu verbinden; so entstehen die sogenannten Additionsproducte der aromatischen Reihe, welche alle mehr oder weniger leicht wieder in Körper vom Benzoltypus zurückzuführen sind. Mit besonderer Leichtigkeit gelingt die Addition z. B. von Wasserstoff, wenn mehrere Carboxylgruppen in den Benzoltypus eingetreten sind. Dies zeigt die leichte Darstellung der Hydrophtalsäure (und wird durch die von BAEYER dargestellten Hydrosäuren bestätigt). Das Carboxyl muss sonach den Eintritt von Wasserstoff in den Benzolkern erleichtern; andererseits demselben aber seine wesentlichste Eigenthümlichkeit bewahren, da die Rückbildung der Additonsproducte in den dem Benzoltypus angehörigen Körper möglich ist. Beides erklärt sich, wenn man als das Wesentlichste der aromatischen Verbindungen überhaupt nur den geschlossenen Ring betrachtet, der auch in den Additionsproducten erhalten bleibt. Nach KEKULÉ besteht dieser Ring aus 3 Paaren von Kohlenstoffatomen, deren jedes in sich durch zwei Verwandtschaftseinheiten verbunden ist, während es mit den anderen nur durch eine zusammenhängt. Man kann nun annehmen, dass durch Hinzutritt von 2, 4 resp. 6 Verwandtschaftseinheiten zu einer gesättigten, dem Benzoltypus angehörigen Verbindung nur die doppelte Bindung von ebensoviel Kohlenstoffatomen in die einfache übergeführt, nicht aber der Ring selbst gelöst wird. Hiermit steht im Zusammenhange, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, mehr wie 6 Valenzen zu dem Benzoltypus zu addiren, während doch 8 erforderlich wären, wenn neben der doppelten Bindung auch die ringförmige Schliessung gelöst würde. Wenn, wie es der Fall ist, das Carboxyl durch seine Anlagerung an den Benzolkern die Addition von Wasserstoff ermöglicht, so muss seine Wirkung dahin gehen, dass es die doppelte Bindung lockert, so dass dieselbe leicht in die einfache übergeht. Da ferner (wie bei der Phtalsäure) für 2 Carboxyle, die sich mit dem Benzolkern verbunden haben, nachher durch Addition auch nur 2 Wasserstoff addirt werden, so folgt daraus, dass die beiden Carboxyle mit zwei benachbarten, durch 2 Affinitäten miteinander zusammenhängenden Kohlenstoffatomen verbunden sind (s. o Schema No. IV. und u. XIII.). Denn wären sie für 2 entferntere Wasserstoffatome eingetreten

---

durch Erwärmen zersetzbare Säure IX. (1 2 3 5), so muss Isopyromellithsäure, aus der sich Hemimellithsäure (1 2 3) bildet, (1 2 3 4) sein, und dann bleibt für Pyromellithsäure nur (1 2 4 5) übrig, welche sich hiernach als doppelte Phtalsäure (1 2) charakterisiren würde; die Isophtalsäure endlich, welche aus Trimesinsäure (1 3 5) entsteht, ist (1 3) und somit die Terephtalsäure (1 4).

Für die 3 Reihen der Substitutionsproducte des Benzols durch zwei Elemente hat man die Namen Ortho- Meta- und Para- eingeführt und diese Reihen entsprechen wahrscheinlich den Stellungen (1 2) (1 3) (1 4). Wenn man diese Bezeichnung auf die Substitution durch drei Elemente ausdehnen will, so kann man die Stellung (1 2 3) mit Ortho, die andere (1 2 4) mit Meta und die lockerste (1 3 5) mit Para bezeichnen. Bei den vierfachen Substitutionen würde (1 2 3 4) die Ortho-, 1 2 3 5 die Meta- und 1 2 4 5 die Parareihe sein. Hiernach sind die obigen Bezeichnungen gegeben. *(Ber. chem. Ges. II. 94.)*

* Sie entsteht durch Einwirkung von festem Natriumamalgam auf eine Lösung von 1 Th. Phtalsäure und 1 Th. krystallisirter Soda in 8 Th. Wasser; sie krystallisirt aus der heissgesättigten Lösung in harten tafelförmigen Krystallen, die sich meistens zu Krusten vereinigen (nach RAMMELSBERG's Bestimmung dem zwei- und eingliederigen Systeme angehörige rhombische Prismen von etwa 80° und 100°). 100 Th. kaltes Wasser lösen 0,98, 100 Th. kochendes 7,3 Th. Hydrophtalsäure; in Alkohol ziemlich leicht, in Aether schwierig löslich. Formel $C_8H_8O_4$ (gef. 57,03 — 57,24 — 57,31 C, 4,88 — 5,12 — 4,83 H; ber. 57,14 C, 4,76 H). *(Annn. Chem. Pharm. CXLII. 330.)*

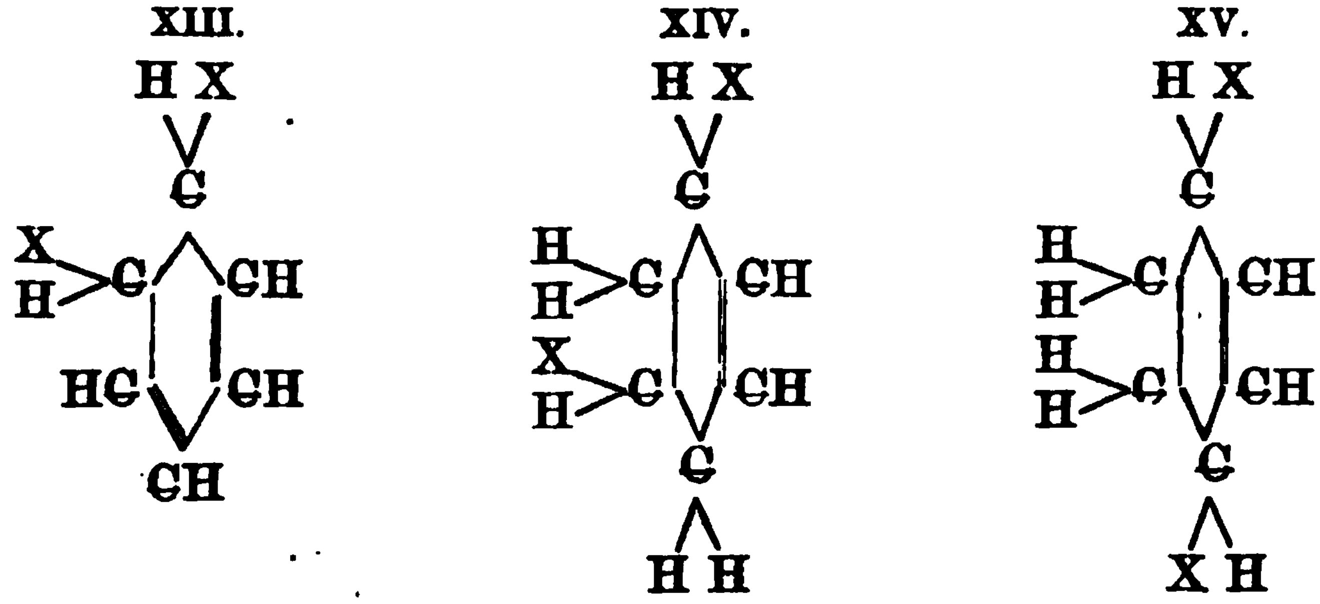
** Dieselbe ist isomer mit Hydromellithsäure und wird aus dieser durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure „unter gewissen Bedingungen" erhalten. Verf. giebt ihr obigen Namen wegen ihrer Aehnlichkeit mit der Mesaconsäure. Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt aus einer heissen Lösung in voluminösen Nadeln aus; sie ist wie die beiden isomeren Säuren sechsbasisch, unterscheidet sich aber von denselben ganz wesentlich durch das Verhalten in der Hitze. Bei 130° verliert sie zwei Wasser und giebt das Anhydrid $C_{12}H_8O_{10}$; bei 210° schmilzt sie unter Wasserverlust und Gasentwickelung und es destillirt ohne tiefere Zersetzung eine farblose Flüssigkeit über, die firnissartig erstarrt und wahrscheinlich das Anhydrid einer flüchtigen Hydrosäure ist. Die Hydromellithsäure dagegen verkohlt beim Erhitzen. Ueber die Constitution derselben s. o. *(Ber. chem. Ges. III. 61.)*

(1 3 oder 1 4), so wäre die Addition von 4 H möglich (Schema XIV. und XV). *(Ann. Chem. Pharm. CXLII. 330—333.)*

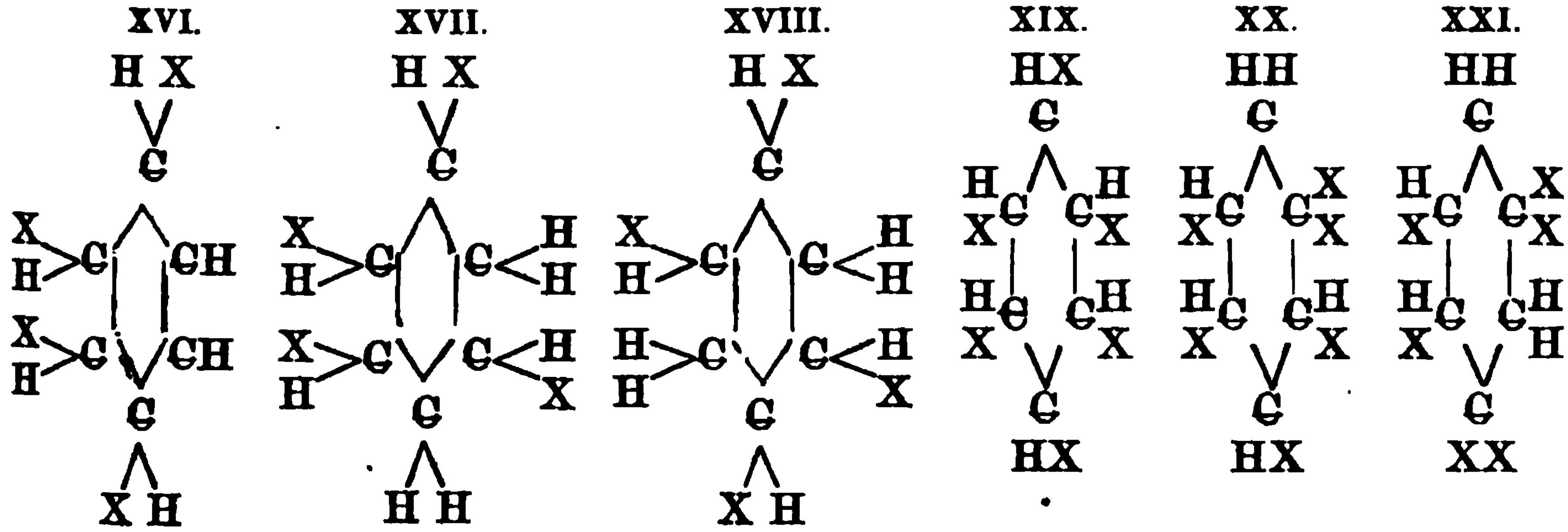
Baeyer findet durch seine obigen Untersuchungen diese Ansichten bestätigt. Die von ihm dargestellten Hydrosäuren stimmen alle darin mit der Hydrophtalsäure überein, dass für ein jedes Carboxyl ein Atom Wasserstoff zum Benzol hinzugetreten ist. Bei der sechsbasischen Mellithsäure kann dies nicht anders sein, da überhaupt nur drei doppelte Bindungen in einfache überzuführen sind (XIX). Bei den vierbasischen Säuren giebt es aber nur eine Stellung, bei der die 4 Carboxyle *nur in zwei* Paare eintreten, nämlich die, wo sie alle an benachbarten Kohlenstoffatomen sitzen (XVI). Die beiden anderen isomeren Gruppirungen müssten daher 6 Wasserstoff aufnehmen (XVII und XVIII). Die Schwierigkeit für die Beantwortung der Frage liegt darin, dass man nicht wissen kann, ob die Wirkung des Natriumamalgams nicht durch die schon erfolgte Aufnahme von vier Wasserstoffatomen, so geschwächt wird, dass keine vollständige Sättigung mit Wasserstoff zu Stande kommt.

Was die Constitution der Isohydromellithsäure und der Mesohydromellithsäure betrifft, so erklärt der Verf. die Isomerie derselben mit der Mellithsäure durch die Annahme einer Verschiebung von einer oder mehreren Carboxylgruppen, derart, dass dieselben ihre Plätze gegen Wasserstoff vertauschen, so dass ein- resp. zweimal 2 Carboxyle an einen Kohlenstoff gelagert sind (XX und XXI). *(Ann. Chem. Pharm. VII. Supplementbd. 1.)*

XIII. XIV. XV.



XVI. XVII. XVIII. XIX. XX. XXI.



Ueber Ratanhin und dessen Verbindungen,

von

Dr. W. Fr. Gintl.

In einer früheren Abhandlung (*C.-Bl. 1869. 394*) hat der Verf. nachgewiesen, dass das aus *Ferreira spectabilis* von Peckolt erhaltene *Angelin* mit dem von Ruge

im käuflichen amerikanischen Ratanhiaextracte aufgefundenen Ratanhin identisch ist. Die folgenden Versuche bringen weitere Belege dafür.

Verhalten des Ratanhins gegen Basen. — Wie schon durch RUGE bekannt, verbindet sich das Ratanhin leicht mit stärkeren Basen. Verf. hat das aus Peckolt'schem Angelin gewonnene Ratanhin dazu benutzt, um mehrere Verbindungen desselben mit Basen darzustellen und zu untersuchen. *Ratanhin-Ammoniak.* R. löst sich leicht in Ammoniak zu einer farblosen, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Aus der heiss behandelten Lösung scheidet sich, wenn kein zu grosser Ueberschuss von Ammoniak angewandt wurde, beim Erkalten ein grosser Theil des R. in kleinen, büschelförmig vereinigten Krystallnadeln aus. Die rückständige Flüssigkeit enthält R. und Ammoniak in wechselnden Verhältnissen, deren Grösse von dem Grade der Abkühlung abhängt, welche die Lösung erfahren hat. Es wurde in keinem Falle ein Verhältniss gefunden, welches dem der Formeln $\Theta_{10}H_{13}N\Theta_3,NH_3$ oder $\Theta_{10}H_{13}N\Theta_3, 2\,NH_3$ nahe gekommen wäre; stets war die Menge des in der Lösung enthaltenen Ammoniaks grösser als es eine dieser Formeln verlangt hätte. So wurde in einer auf + 18° abgekühlten Flüssigkeit das Verhältniss von R. zu Ammoniak nahe zu der Formel $\Theta_{10}H_{13}N\Theta_3 + 14\,NH_3$, in einer auf 0° abgekühlten der Formel $\Theta_{10}H_{13}N\Theta_3 + 19\,NH_3$ nahezu entsprechend gefunden. Beim Abdampfen bei hoher Temperatur oder im Vacuum hinterbleibt völlig ammoniakfreies R. Ratanhin nimmt in einer Atmosphäre von trockenem oder feuchtem Ammoniakgas nicht an Gewicht zu; es existirt sonach keine feste Verbindung zwischen R. und Ammoniak. — *Ratanhin-Kalium, Ratanhin-Natrium.* Beim Behandeln mit Kali- oder Natronlauge löst sich das R. schon in der Kälte farblos. Die Lösungen hinterlassen beim Verdunsten im Vacuum amorphe zerfliessliche Massen, welche durch Aetheralkohol schwer zersetzbar sind, durch Kohlensäure aber unter Bildung von doppeltkohlensauren Salzen zerlegt werden. Erst wenn der ganze Alkaligehalt in doppeltkohlensaures Salz verwandelt ist, ist die Ausscheidung vollständig. Die Analyse der Kaliumverbindung führt zu der Formel $\Theta_{10}H_{11}K_2N\Theta_3$ (gef. Verhältniss von R. zum Kalium = 100:39,97; ber. 100:40,11). Ein ähnliches Resultat ergab die Analyse des Na-R. $\Theta_{10}H_{11}Na\Theta_3$ (gef. Verhältniss 100:23,02 and 100:22,74; ber. 100:23,58). Verbindungen mit weniger Kalium und Natrium scheinen nicht zu existiren. — Mit den alhalischen Erden scheint sich das R. ebenfalls zu verbinden. *Retanhin-Barium.*. Eine selbst verdünnte Barythydratlösung nimmt schon in der Kälte, noch leichter aber beim Erwärmen reichliche Mengen von R. auf und reagirt damit stark alkalisch. Aus einer solchen warm bereiteten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Theil des R. wieder aus, von welchem indess eine geringe Menge (nicht über 3—5 p. c.) hartnäckig zurückgehalten wird. Bei vollständigem Verdampfen der Flüssigkeit bleibt eine gummiähnliche, schwach gelb gefärbte, nicht krystallisirende Masse zurück, welche zu einem weissen, wenig hygroskopischen Pulver zerreiblich ist Dasselbe ist in Wasser leicht zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich, die rasch R. abzuscheiden beginnt. Durch Alkohol wird es bald zersetzt; an der Luft nimmt es Kohlensäure auf und geht in ein Gemenge von kohlensaurem Baryt und R. über. Die Analyse führte zu der Formel $\Theta_{10}H_{11}BaN\Theta_3 + 4\,aq$ (gef. 9,65—9,45; ber. 9,80 $H_2\Theta$; und in der bei 100° getrockneten Substanz gef. 36,40—37,49 Θ, 3,37—3,59 H, 40,80—39,15 Ba; ber. 36,36 Θ, 3,33 H, 41,51 Ba). Die Existenz einer bariumärmeren Verbindung konnte mit Bestimmtheit nicht nachgewiesen werden. — *Ratanhin-Strontium*, $\Theta_{10}H_{11}SrN\Theta_3 + 4\,aq$ (gef. 30,01—29,87; ber. 31,81 Sr). Wird leicht durch Sättigung einer Strontiumhydratlösung mit R. bei mässiger Temperaturerhöhung erhalten. Die von dem auch hier wieder beim Erkalten sich ausscheidenden R. abfiltrirte Lösung trocknet beim Verdampfen im Vacuum zu einer dem R.-Barium völlig ähnlichen amorphen Masse ein. — *Ratanhin-Calcium*, $\Theta_{10}H_{11}\Theta aN\Theta_3 + aq$ (?) (gef. 16,64; ber. 17,16 Ѳa). Wird als eine im Wasser äusserst leicht lösliche und ziemlich hygroskopische amorphe Masse von stark alkalischer Reaction erhalten, wenn man R. mit Kalkwasser in gelinder Wärme digerirt, die Lösung von dem beim Erkalten sich ausscheidenden R. abfiltrirt und die etwas schleimige Flüssigkeit im Vacuum verdampft. — *Ratanhin-Magnesium*, $\Theta_{10}H_{11}MgN\Theta_3$ (gef. 9,62; ber. 11,06 Mg). Wird erhalten, wenn man eine in der Siedehitze gesättigte wässrige R.-Lösung längere Zeit mit feuchtem Magnesiumoxydhydrat zum Sieden erhitzt und das Filtrat von der überschüssigen Magnesia im Vacuum verdampft: es scheidet sich zuerst R. in Form kleiner Krystalle ab; der Rest der Flüssigkeit trocknet endlich zu einer weissen völlig amorphen Masse ein, deren Analyse obige Zahlen lieferte. — Verbindungen des R. mit den übrigen Metallen wurden nach der von STÄDELER für die Herstellung von Silberverbindungen des Tyrosins angegebenen Methode herzustellen versucht. Es gelang nur eine wohlcharakterisirte *Silberverbindung* zu erhalten. Man setzte zu einer mässig concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd portionenweise eine gesättigte Lösung von R. in Ammoniak so lauge zu, als noch kein deutlicher Ammoniakgeruch auftrat. Es schied sich hierbei ein schwerer pulvriger weisser Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop betrachtet aus langen spiessigen Kryställchen bestand: in kaltem Wasser schwer löslich in warmem theilweise, in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich. Die Ammoniaklösung ist Anfangs völlig klar, trübt sich aber bald durch Ausscheidung metallischen Silbers. Die Silberverbindung erleidet bei 110° keine Veränderung. Darüber hinaus erhitzt, zersetzt sie sich. Die Analyse ergab $\Theta_{10}H_{11}Ag_2N\Theta_3$ (gef. 30,17 Θ, 2.99 H, 51,25 Ag; ber. 29,34 Θ, 2,69 H, 52,81 Ag). Um die Darstellung einer silberärmeren Verbindung zu ermöglichen, versetzte der Verf. die von dem

erwähnten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit noch weiter mit ammoniakalischer R.-Lösung und erhielt abermals einen weissen, jedoch nicht so schwer pulverigen Niederschlag, der unter dem Mikroskope als ein deutlich in Gemenge von zweierlei verschiedenen Krystallen erschien, deren einzelne mit den bei der ersterhaltenen Silberverbindung beobachteten Aehnlichkeit hatten. Die Analyse ergab 37,26—37,22 Ag. Die Formel $\Theta_{10}H_{12}AgN\Theta_3$ verlangt 35,76 p. c.

Verhalten des Ratanhins gegen Säuren. — Nur starke Mineralsäuren vermögen sich mit dem R. zu verbinden; organische Säuren, selbst starke (Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure) geben entweder gar keine Verbindungen oder solche von unbeständiger Natur. Das R. löst sich zwar in letzteren Säuren leicht auf, scheidet sich aber beim Concentriren der Lösung unverändert wieder ab. Die sauren Lösungen des R. werden durch mässigen Alkoholzusatz nicht getrübt. Wird dagegen eine grössere Quantität Alkohol hinzugefügt, so erfolgt schliesslich eine vollständige Ausscheidung des R., namentlich rasch auf Zusatz von Aether; auch durch vorsichtige Neutralisation der sauer reagirenden Lösungen kann eine Ausscheidung des R. selbstverständlich leicht herbeigeführt werden. *Salpetersaures R.* $\Theta_{10}H_{13}N\Theta_3 + NH\Theta_3$ (Verhältniss von R.: Salpetersäure gef. 100:49,5, 100:38,25 u. 100:41,10; ber. 32,30). R. löst sich in verdünnter Salpetersäure, eine Verbindung beider kann aber weder durch Zusatz von Aetheralkohol, noch durch Abdampfen bei hoher Temperatur, freiwilliges Verdunsten, oder im Vacuum über Schwefelsäure erhalten werden. In beiden letzteren Fällen hinterbleibt eine gelb bis dunkelbraun gefärbte zähe Masse, aus der sich kein unverändertes R. mehr abscheiden lässt. Obwohl hiernach die Darstellung einer festen Verbindung des R. mit Salpetersäure nicht gelingt, so scheint doch auf Grund der oben angegebenen verschiedenen Analysen eine solche zu existiren. Die Bestimmungen wurden so ausgeführt, dass man Salpetersäure mit R. kalt sättigte und das Verhältniss beider bestimmte. Concentrirte Salpetersäure wirkt unter massenhafter Entwickelung rother Dämpfe stürmisch ein und giebt eine dunkelgelb bis braunroth gefärbte Lösung, welche beim Eindampfen selbst bis zur Syrupdicke keine krystallinischen Sedimente absetzt, mit Alkohol und Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist und selbst bei grosser Verdünnung noch eine deutliche gelbe Färbung zeigt. Ammoniak scheidet einen braunen harzigen Körper daraus ab, welcher getrocknet beim Erwärmen verpufft. Demnach scheint dieser Körper ein Nitroderivat des R. zu sein. Ueber die von Ruge angegebene charakteristische Farbenreaction des R. nimmt der Verf. an, dass dieselbe übereinstimmend mit Ruge's Angaben eintritt, wenn man mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes R. mit möglichst wenig Salpetersäure zum Sieden erhitzt, worauf dann nach länger fortgesetztem Sieden die Flüssigkeit rosenroth, dann rubinroth, blau und endlich grün wird, wobei gleichzeitig eine deutliche rothe Fluorescenz auftritt Hierbei ist das Missliche, dass bei unvorsichtigem Zusatz von Salpetersäure an Stelle des charakteristischen Farbenwechsels sofort eine Grünfärbung oder noch leichter eine Gelbfärbung eintritt. Die Reaction gelingt indess weit leichter, wenn man an Stelle reiner Salpetersäure eine untersalpetersäurehaltige, also rothe rauchende Salpetersäure anwendet. Diese giebt schon in ganz geringer Menge zugesetzt, gleich beim beginnenden Erwärmen jene charakteristische rosenrothe Färbung, die dann bei fortgesetztem Erhitzen rasch in Blau und Grün und endlich in Gelb übergeht. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man an Stelle der rauchenden gewöhnliche Salpetersäure unter Zusatz von einer ganz geringen Spur salpeterigsauren Kalis oder Natrons anwendet. Der Verf. vermuthet, dass die salpeterige Säure eine Umwandlung des R. in eine isomere Verbindung bewirke, welche dann mit dem *Orcein* von dem sie sich durch $3\Theta H_2$ unterscheidet, homolog wäre.—*Chlorwasserstoffsaures R.* $\Theta_{10}H_{13}N\Theta_3 + ClH$ (gef. 51,65—51,76 Θ, 6,20—6,29 H, 15,42—51,31 Cl; ber. 51,84 Θ, 6,05 H, 15,33 Cl). In Chlorwasserstoffsäure löst sich R. leicht; die Lösung verträgt einen ziemlich bedeutenden Alkoholzusatz, scheidet aber durch Aetheralkohol das ganze R. wieder ab. Wenn man zu einer solchen nicht zu verdünnten Lösung in der Kälte concentrirte Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so erhält man obige Verbindung in Form eines weissen krystallinischen Niederschlages. Dieselbe Substanz erhält man durch Abdampfen der Lösung im Wasserbade. Es gelang dem Verf. Krystalle von solcher Grösse darzustellen, dass sie krystallographisch (durch v. Zepharovich) gemessen werden und als dem monoklinoedrischen System angehörig erkannt werden konnten Die Krystalle sind in wenig Wasser bei gelindem Erwärmen vollkommen löslich, auf grösserem Wasserzusatze dagegen scheidet sich das R. ab. (Die Darstellung einer säurereicheren Verbindung gelang nicht; überhaupt scheint die Existenz einer solchen dem Verf. nicht wahrscheinlich). — Platinchlorid giebt mit chlorwasserstoffsaurem R. eine krystallinische röthlichgelb gefärbte Doppelverbindung von der Zusammensetzung $Pt,2(\Theta_{10}H_{13}N\Theta_3, ClH) + Cl_4 = \Theta_{10}H_{13}N\Theta_3ClHPtCl_2$ (gef. 3,39—3,38 N; 26,31—26,25 Cl, 24,26—24,20—24,35 Pt; ber. 3,47 N, 26,56 Cl, 24,65 Pt). — *Schwefelsaures R.*, $\Theta_{10}H_{13}N\Theta_3S\Theta_3H_2\Theta$ (41,07 Θ, 5,33 H, 27,22—27,12 $S\Theta_3$; ber. 40,96 Θ, 5,12 H, 27,30 $S\Theta_3$). Farblose, rhombische (nach Zepharovich) Krystalle in Wasser leicht löslich, durch mehr Wasser zersetzt. Erhalten durch Auflösen von R. in verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten. Concentrirte Schwefelsäure giebt mit R. bei gewöhnlicher Temperatur sofort ein Haufwerk kleiner weisser Krystalle, die mit dem obigen Salze identisch sind. (Gef. 28,04 $S\Theta_3$). Bei hoher Temperatur dagegen wird R. durch concentrirte Schwefelsäure,

wie auch schon Ruge angegeben hat, in ein Gemenge einer einbasischen und einer zweibasischen gepaarten Schwefelsäure verwandelt. — *Phosphorsaures R.*, $C_{10}H_{13}NO_3PO_4H_3$ (gef. 24,94; ber. 24,24 P_2O_5). Entsteht durch Auflösen von R. in mässig concentrirter Phosphorsäure und Eindampfen im Wasserbade bis zur Syrupdicke, aus welchem Rückstande sich dann nach einigen Wochen Krystalle des Salzes abscheiden.

Bei der verhältnissmässig geringen Quantität Substanz, welche dem Verf. zu Gebote stand, war es nicht möglich, über die Zersetzungsproducte von R. unter Einwirkung von schmelzendem Alkalihydrat, sowie durch Einwirkung von Chlorgas Aufschluss zu bekommen; ebensowenig konnten die flüchtigen Zersetzungsproducte, welche man bei Einwirkung höherer Temperatur erhält, bestimmt werden. Demnach ist es nicht möglich, die chemische Constitution des R. festzustellen. Indess erscheint doch aus dem ganzen Verhalten des R. gegen Säuren wie Basen hervorzugehen, dass es in die Kategorie der Amidosäuren einzureihen ist. Ob es aber als Propylamid-Salicylsäure, oder vielleicht als ein Abkömmling des bis jetzt noch nicht gekannten Gliedes der Salicylsäurereihe von der Formel $C_{10}H_{12}O_3$, welches um CH_2 von der Phloretinsäure verschieden und mit der Oxycuminsäure isomer wäre, anzusehen, oder ob eine andere der vielen noch möglichen Gruppirungen der Elemente anzunehmen sein wird, darüber sind nur Vermuthungen möglich. Die geringe Basicität scheint indess schon jetzt dafür zu sprechen, dass ausser einem, das Ligament des Typus Ammoniakwasser bildenden zweiwerthigen Säureradical auch noch ein selbständiges Alkoholradical in dem Complex figurire. (*Wiener Sitzungsberichte LX. 668.*)

Neue Bildung und Darstellungsweise der Nitrile,

von

L. Henry.

Durch Kekulé's Versuch weiss man, dass das Phosphorpentasulphid, P_2S_5, seinen Schwefel leicht gegen Sauerstoff austauscht; ferner ist bekannt, dass die Nitrile im Allgemeinen eine sehr geringe Verwandtschaft zu Schwefelwasserstoff zeigen (die der Fettreihe angehörigen Nitrile verbinden sich nur sehr schwierig mit Schwefelwasserstoff [Gautier, *Ann. Chem. Pharm. CXLII. 293*] und aus den der aromatischen Reihe angehörigen Nitrilverbindungen mit Schwefelwasserstoff wird letzterer leicht ausgeschieden). Hierauf gründete der Verf. seine Methode zur Darstellung der Nitrile: er lässt Phosphorpentachlorid auf Amide einwirken und erzielt dadurch eine glatte Umwandlung derselben in Nitrile; bei dieser Reaction mögen die Amide zunächst in schwefelhaltige Amide (oder Schwefelwasserstoffverbindungen der Nitrile) übergehen, welche sich dann sofort unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Nitrile umwandeln. Hierbei bildet sich Phosphorsäureanhydrid und Schwefelwasserstoff; realisirt wurde die Umsetzung zunächst für das Acetamid und das Benzamid.

1) *Acetamid.* Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$5\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + P_2S_5 = 5\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3S\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + P_2O_5$$

$$C_2H_3S.H_2\}N = (C_2H_3)'''N + H_2S.$$

In eine geräumige, mit Thermometer und Kühlapparat versehene Retorte bringt man das Gemisch aus Amid und Phosphorpentasulphid und erwärmt gelinde. Die Masse schmilzt zu einer braunen Flüssigkeit; unter lebhaftem Aufbrausen entweicht Schwefelwasserstoff, wobei sich die flüssige Masse stark aufbläht; zugleich geht eine leicht bewegliche, röthlich gelb gefärbte Flüssigkeit über, wobei das Thermometer ungefähr 80° zeigt. Nach Beendigung dieser ersten Phase kann man in regelmässiger Weise mit der Destillation fortfahren, und führt dieselbe am besten im Oelbade zu Ende, bis schliesslich das Thermometer auf 100—105° steigt. Das rohe Destillat wird mit einer concentrirten Lösung von Aetznatron geschüttelt, dann mit Bleiglätte digerirt, mittels Chlor-

calcium getrocknet und rectificirt, wobei es fast vollständig zwischen 80° und 85° übergeht. Hieraus lässt sich reines, bei 82° siedendes Acetonitril darstellen.

2) *Benzamid.* Die Reaction verläuft hier nahezu unter denselben Erscheinungen:

$$5\left(\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + P_2S_5 = 5\left(\left.\begin{matrix}C_7H_5S\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + P_2O_5$$

$$C_7H_5S.H_2\}N = (C_7H_5)'''N + H_2S.$$

Das Aufblähen der Masse war während der ersten Phase der Operation viel geringer, wahrscheinlich deshalb, weil mit kleineren Quantitäten gearbeitet wurde. Die Destillation verläuft sehr regelmässig. Das bis zu ungefähr 200° destillirende Product ist nur schwach gelblich gefärbt; es ist fast reines, nur mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Nitril. Es wurde mit conc. Lösung von Aetznatron geschüttelt, mittels Chlorcalciums entwässert und rectificirt, wobei es fast ganz bei 187° (uncorr.) übergeht. In der Retorte bleibt ausser dem Phosphorsäureanhydrid ein brauner, pechartiger, zuletzt hart und brüchig werdender Rückstand, der in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether äusserst schwer löslich ist und oberhalb 360° sublimirt. Der Verf. sieht denselben, obgleich er ihn nicht näher untersucht hat, als das mit dem Benzonitril polymere *Kyaphenin*, $(C_7H_5)_3N_3$, an, welches Cloez entdeckt und beschrieben hat. (Da vor einiger Zeit A. G. Bayer [*Zeitschr. f. Chem. IV. 514*] über einen mit dem Acetonitril isomeren Körper, $(C_2H_3)_3N_3$, berichtet hat, so beabsichtigt der Verf. nach diesem Körper in den Rückständen von der Darstellung des Acetonitrils zu suchen.) (*C. r. LXVIII. 1273.*)

Diese Mittheilungen ergänzt der Verf. neuerlich noch durch die Beschreibung der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf

Oxamid. In einer kleinen Retorte wurde ein inniges Gemenge von Oxamid und Phosphorsulphid langsam erhitzt, wobei man 5 Mol. des ersteren und 2 des letzteren nahm. Die Masse schwärzt sich bald ohne zu schmelzen, es zeigt sich ein geringes orangegelbes Sublimat (wohl ein Sulphhydrat des Cyans) und es entwickeln sich reichliche Mengen von Gas, welches ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Cyan ist. Dasselbe brennt mit blauer Flamme, wie Schwefelwasserstoff, zeigt aber dabei an den Rändern die für das Cyan charakterische rothe Färbung. Durch Absorbiren in Aetznatronlauge lassen sich bedeutende Mengen Cyannatrium nachweisen.

Bei allen diesen Reactionen verhält sich das Phosphorpentasulphid wie das Phosphorchlorid; es ist wie dieses ein indirectes Mittel zur Wasserentziehung und bewirkt dieselbe Reaction. Der Schwefelwasserstoff zeigt keine grössere Affinität zu den Nitrilen, als der Chlorwasserstoff. Obgleich Verf. nur drei Amide in Betracht gezogen hat, so steht er doch nicht an, da dieselben sehr verschiedenen Reihen angehören, diese Reaction als eine allgemeine zu bezeichnen. Es werden in seinem Laboratorium Versuche ausgeführt, um die Anwendung der Reaction zu verallgemeinern. So hofft er die Umwandlung des Harnstoffs in Cyanamid zu bewerkstelligen.

$\left.\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 - H_2O = CH_2N_2 = CN.H_2N$, d. i. die umgekehrte Reaction der von Williamson ausgeführten Einführung von Wasser in Cyanamid und Erzeugung von Harnstoff mittels verdünnter Salpetersäure. Das Phosphorpentasulphid lässt sich nach der von Kekulé angegebenen Methode mit grösster Leichtigkeit darstellen. Es ist vollständig ungefährlich und bietet überhaupt nicht die Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten, die das Phosphorchlorid und das Phosphorsäureanhydrid bei ihrer Anwendung oft haben. (*Ber. chem. Ges. II. 307.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Aether; von A. Ladenburg und A. Wichelhaus. Lässt man auf den dreibasischen oder *Ortho-Ameisensäureäther* Brom einwirken, so entsteht Kohlensäureäther und Bromäthyl. Um grössere Mengen des ersteren darzustellen, bedienten sich die Verff. nicht der vom Entdecker desselben (Kay) angegebenen Methode, sondern sie liessen das Gemisch von Alkohol und Chloroform zu der berechneten Menge Natrium tropfen, die sich unter einer Aetherschicht befand. Nach Beendigung der Reaction wurde im Wasserbade und zuletzt im Oelbade destillirt, das bei 110° Uebergegangene gewaschen, getrocknet und rectificirt. So wurden aus 17 Gr. Natrium, 300 Gr. Chloroform und 350 Gr. absolutem Alkohol: 50 Gr. Ortho-Ameisenäther, zwischen 146 und 148° siedend, erhalten. Feuchtigkeit muss dabei sorgfältig ausgeschlossen sein. Die Einwirkung des Broms auf diesen Aether findet schon in der Kälte statt. Die Masse erwärmt sich und die Farbe des Broms verschwindet bis die Menge desselben ungefähr die Hälfte des Aethergewichtes beträgt. Wenn man die Flüssigkeit dann der fractionirten Destillation unterwirft, so kann man dieselbe leicht in drei Theile zerlegen: der erste Theil, der dem Gewichte nach ungefähr gleich dem des gebrauchten Broms ist, siedet zwischen 40 und 50°, und besteht aus Bromäthyl; der zweite geringere Theil (5 Gr. aus 50 Gr. Aether) siedet zwischen 50 und 123°; die letzte Fraction, etwa dreimal soviel, zwischen 123 und 128° (die Hauptmenge bei 126°). Diese besteht aus Kohlensäureäther $CO_3(C_2H_5)_2$ (gef. 51,25 C, 8,53 H; ber. 50,85 C und 8,48 H). Da die Entstehung dieser beiden Verbindungen aus dem dreibasischen Ameisensäureäther nur verständlich wird, wenn man die gleichzeitige Bildung von Bromwasserstoff annimmt, die Entwickelung von Bromwasserstoff aber nicht beobachtet wurde, so musste letzterer zersetzend auf noch vorhandenen Kay'schen Aether eingewirkt haben, wodurch Bromäthyl und wahrscheinlich ein Körper von der Zusammensetzung $C\{OH,(OC_2H_5)_2,H$ (Mittelglied zwischen dem Aethyläther des Methylglycerins [dem Ortho-Ameisensäureäther] und diesem Glycerin selbst) entstehen; letztere Verbindung würde sich dann in Alkohol und gewöhnlichen Ameisenäther umsetzen:

$$C\{OH,(OC_2H_5)_2,H = C_2H_5OH + C\{H,OC_2H_5,O.$$

Hierfür spricht auch die Beobachtung, dass Brom auf den zwischen 50 und 100° siedenden Theil unter Bromwasserstoffentwickelung einwirkt; dann der Nachweis, dass diese Fraction Ameisenäther enthält. Hiernach würde die Einwirkung von Brom auf Ortho-Ameisenäther durch folgende Gleichung auszudrücken sein:

$$2\,CH(OC_2H_5)_3 + Br_2 = 2\,BrC_2H_5 + CO(OC_2H_5)_2 + CHO(OC_2H_5) + C_2H_6O.$$

Auch *Ortho-Kohlensäureäther* wird in der Kälte durch Brom angegriffen, die Reaction aber erst durch Erwärmen zu Ende geführt. Es entsteht Bromäthyl und daneben bildet sich wieder Kohlensäureäther und noch eine geringe Menge hochsiedender, bromhaltiger und zu Thränen reizender Flüssigkeit (Bromal?) und hiernach würde sich Basset's Aether zunächst in Kohlensäureäther und Aether spalten und letzterer dann mit Brom Bromäthyl und Bromal geben.

Der gewöhnliche oder Metakohlensäureäther widersteht übrigens der Einwirkung des Broms nicht, er liefert Bromäthyl und Bromal, während Kohlensäure entweicht.

Aethylglykolsäureäther mit Brom behandlt, giebt Bromäthyl und nebenbei wahrscheinlich Glyoxalsäure und Glykolsäure. — *Aethylmilchsäureäther* wird erst gegen 100° durch Brom angegriffen; die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$\begin{cases} CH_3 \\ CHOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{cases} + Br_2 = C_2H_5Br + HBr + \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ COOC_2H_5 \end{cases}$$

(*Ann. Chem. Pharm* CLII. *163.*)

Ueber die Vegetation in der Dunkelheit; von Boussingault. Sobald man ein Samenkorn in die feuchte Erde bringt, fängt es bald an zu keimen und es treten Blätter in rudimentärem Zustande auf. Während dieser ersten Periode des Pflanzenlebens verwandelt sich der Keim durch Verlust von Kohlenstoff und Aufnahme von Sauerstoff zum Theil in Kohlensäure. Wenn dann der Stengel an Länge zugenommen und die Blätter sich vollständig entfaltet haben, so ist der Luftapparat fertig, der sofort eine Thätigkeit beginnt, welche der unter der Erde von Statten gegangenen entgegengesetzt ist; denn die Blätter geben, sobald sie von der Sonne beschienen werden, keinen Sauerstoff mehr an die Atmosphäre ab, sondern entziehen ihr vielmehr die Kohlensäure, indem sie dieselbe zersetzen und den Kohlenstoff zurückhalten. Diese Assimilation von Kohlenstoff erfolgt aber nur unter dem Einflusse des Lichtes; in der Dunkelheit verlieren die Blätter ganz so wie unter allen Umständen der Keim und die Wurzeln, Kohlenstoff.

Eine jede Pflanze ist sonach während ihrer ganzen Lebensdauer zwei entgegengesetzten Processen unterworfen, einem assimilirenden und einem eliminirenden, welche sich durch Ausathmung von Sauerstoff oder Kohlensäure, d. h. durch Aneignung oder Verlust von Kohlenstoff unterscheiden. Es ergiebt sich hieraus, dass eine Pflanze, die sich an einem nur schwach erhellten Orte befindet, weder das eine noch das andere dieser Gase aushauchen kann, sondern sich vielmehr in einer Art

Stillstand befinden muss; dass ferner Pflanzen in voller Dunkelheit nur der eliminirenden Kraft unterworfen sein können, und dass ihre Lebensdauer von der zu dieser Kraftäusserung verfügbaren Kohlenstoffverbindung abhängt. Dies ist auch durch die Erfahrung mehrfach bestätigt worden, indem man fand, dass Erbsen, welche man in einem dunklen Zimmer keimen liess, binnen 50 Tagen 51,9 p. c. ihres Gewichtes an Kohlenstoff, Wasser und Ammoniak, Weizenkörner unter dergleichen Umständen 57 p. c., Maiskörner 54 p. c. an Kohlenstoff und Wasser, und Bohnen desgleichen verloren, und dass aller Stickstoff des Samens in letzteren Fällen in der Pflanze verblieb.

Der Verf. hat neuere Versuche ausgeführt, um das Wachsthum zweier Pflanzen mit einander zu vergleichen, von denen die eine in der Dunkelheit, die andere im Lichte vegetirte. Man liess Bohnen in gereinigtem und feucht gehaltenem Bimsteinpulver keimen. Nach 25 Tagen hatten die in der Dunkelheit, welche Anfangs 0,926 Gr. wogen, 0,360 Gr. verloren, die in der Helle gebliebenen dagegen, welche Anfangs 0,922 Gr. wogen, 0,371 Gr. zugenommen. Verlust und Gewinn waren also gleichmässig durch Kohlenstoff und Wasser repräsentirt und die Atmosphäre hatte an die Pflanze in der Dunkelheit nichts abgegeben. Um dann den Unterschied in der Zusammensetzung der Samen und der daraus in der Dunkelheit hervorgegangenen Pflanzen genau kennen zu lernen, wurden Maiskörner und die daraus nach 20 Tagen entstandenen Pflanzen der Analyse unterworfen. Man fand:

Gesammtgewicht	Stärkemehl und Dextrin	Zucker	Fettes Oel	Cellulose	Stickstoffhaltige Materialien	Mineralstoffe	Unbestimmte Materialien
Körner 8,636	6,386	—	0,463	0,516	0,880	0,156	0,235
Pflanzen 4,529	0,777	0,958	0,150	1,316	0,880	0,156	0,207
Differenz 4,107	5,609	+ 0,958	0,313	+ 0,800	0,000	0,000	+ 0,062

Zu diesem Versuche hatten 22 Maiskörner gedient. Jede Pflanze hatte 3 blassgelbe Blätter getrieben. Der Gehalt an Zucker und Cellulose hatte während der Wachsthumperiode zugenommen, dafür aber ein beträchtlicher Verlust von Stärkmehl, Dextrin und fettem Oele stattgefunden, so dass der Verlust die Zunahme übersteigt. Die Cellulose ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf Kosten des Stärkmehles entstanden. *(Journ. Pharm. Chim. VIII. 24.)*

Barytocoelestin; von F. Ullik. Ein Cölestin vom Grainer in Tirol (befindlich im Mineraliencabinet des landsch. Johanneums in Graz), auf dessen Verschiedenheit vom Cölestin im mineralogischen Verhalten schon von Zepharovich aufmerksam gemacht hatte und der bereits durch Gottlieb auf spectralanalytischem Wege als barythaltig erkannt worden war, wurde analysirt und es ergab sich, dass dieser Barytocoelestin BaO,SO_3 und SrO,SO_3 in nahezu gleichen Mengen enthielt. Von diesem Mineral sind auch einige Zersetzungsproducte vorhanden, die nach den Analysen des Verf.'s aus jenem durch Umwandlung des SrO,SO_3 in SrO,CO_2 entstanden sind. Dadurch wurde er veranlasst, eine Lösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser auf SrO,SO_3 einwirken zu lassen, und fand, dass dadurch wirklich das Strontiansulphat in Carbonat umgewandelt wurde. Hierdurch wird es wahrscheinlich, dass bei der allgemeinen Verbreitung von Wässern, die gelösten kohlensauren Kalk enthalten, auch der Barytocoelestin durch solche die erwähnte Umwandlung erlitten haben hann. Bei diesen Untersuchungen hat der Verf. beobachtet, dass, wenn man eine Lösung von Chlorcalcium, welche geringe Mengen von schwefelsaurem Strontian gelöst enthält, eindampft und mit Weingeist versetzt, eine Umsetzung zwischen den beiden Salzen stattfindet, indem sich schwefelsaurer Kalk abscheidet und Chlorstrontium in Lösung geht. *(Anzeiger der Wiener Akademie 1868, No. 13.)*

Zinkeisenlegirung; von K. J. Bayer. Ein zufällig unter Eisenabfällen gefundenes Stück einer solchen Legirung wurde analysirt. Spec. Gew. 7,485. Vor dem Löthrohre schwer schmelzbar, dabei mit intensiv grünweisser Flamme brennend, einen weissen, braun verlaufenden Beschlag bildend. Zusammensetzung: 83,66 Zn, 13,00 Fe, 2,70 Pb, 0,06 Sn, 0,20 in Salzsäure unlöslicher Rückstand. Dazu Spuren von Cadmium. *(Journ. prakt. Chem. CVI. 501.)*

Um das Stossen siedender Flüssigkeiten zu vermeiden, führt Hugo Müller eine zu einem langen Capillarrohre ausgezogene Glasröhre, durch den Pfropf bis dicht auf den Boden der Retorte und verbindet das obere Ende mittels eines Kautschukrohres mit einem Kohlensäure- oder Wasserstoffentwickler oder mit einem mit Luft gefüllten Gasometer. Man leitet während des Siedens eines oder das andere dieser Gase in langsamem Strome durch die Flüssigkeit, wobei die

Destillation mit grösster Leichtigkeit von Statten geht. — Für gewöhnliche Zwecke fand es Verf. zweckdienlicher, ein Stückchen Natriumamalgam, oder, falls die Flüssigkeit sauer war, Natriumzinn in die Flüssigkeit zu bingen, dessen günstige Wirkung auf eine langsame Wasserstoffentwickelung zurückzuführen ist. 400 Gr. Methylalkohol konnten auf diese Weise mit 0,060 Gr. Natriumzinn ruhig und ununterbrochen überdestillirt werden, ohne dass die Wirkung des letzteren erschöpft worden war. *(Chem. N. XIX. 53.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 19. **Chemisches Central-Blatt.** 11. Mai 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

Chemisches Central-Blatt.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Die Erscheinungen, welche bei der Einwirkung des Zinks auf Salpetersäure stattfinden, hat H. Sainte-Claire Deville unter Annahme einer Säure $NO_5,2H_2O_2$ erklärt. Zu derselben Annahme wurde E. Bourgoin bei der *Elektrolyse der Salpetersäure* geführt; bei derselben wird das Wasser nicht zersetzt, sondern die Zersetzung erfolgt nach $NO_52H_2O_2 = (NO_5 + 2O_2) + 2H_2$; die Säure concentrirt sich am positiven Pole und es entwickelt sich daselbst stets nur Sauerstoff. Am negativen Pole sind die Erscheinungen verschieden nach der Concentration der elektrolysirten Säure. Eine sehr verdünnte luftfreie Säure entwickelt (am negativen Pole) blos Wasserstoff, und die negative Zelle enthält nichts von den weiter erwähnten Körpern. Eine etwas weniger verdünnte Säure (z. B. $NO_5,2H_2O_2 + 125$ aq) entwickelt Anfangs reinen Wasserstoff, dem sich später etwas Stickstoff beimengt, und die negative Zelle enthält Spuren Ammoniak. Aus noch stärkerer Säure (15 aq) entwickelt sich zwar am positiven Pole immer noch sehr lebhaft Sauerstoff, aber am negativen Pole Anfangs gar kein Gas, die negative Flüssigkeit wird blau, dann tritt Wasserstoff mit etwas Stickstoff, hierauf Stickoxyd auf, das zunimmt, während der Stickstoff abnimmt und zuletzt ganz verschwindet; endlich hört auch die Stickoxydentwickelung wieder auf und es erscheint nur Wasserstoff. Die negative Zelle enthält dann Ammoniak und salpetrige Säure. Die Säure $NO_52H_2O_2$ entwickelt am negativen Pole Anfangs kein Gas, dann reines Stickoxyd, später auch Wasserstoff, der allmälig das Stickoxyd verdrängt. *(C. r. LXX. 811;* vergl. *C.-Bl. 1870. 134.)*

Daniel, L., Wirkung des Magnetismus auf zwei verdünnte Gase gleichzeitig durchsetzende Ströme. *(C. r. LXX. 808.)* — * Lippich, F., Die Breite der Spectrallinien. *(Pogg. Ann. CXXXIX. 465.)*

Die Vermuthung A. Ladenburg's, dass sich, wie in den *Oxydulverbindungen* des Eisens, Mangans etc. *(C.-Bl. 1870. 22)* auch in denen *des Zinns* 2 At. Metall annehmen lassen würden, hat sich nicht bestätigt. Es handelte sich dabei um die Ueberführung einer Oxydulverbindung in eine Sesqui- oder vielmehr Hexaverbindung. Bei der Behandlung des Zinnchlorürs mit Chlor entsteht kein anderes Chlorür, als $SnCl_4$. Zinnchlorür, $SnCl_2$, bedarf 2 At. Brom zur vollständigen Verflüchtigung; das Reactionsproduct ist eine stark rauchende, durch Wasser zersetzbare Flüssigkeit, die keinen constanten Siedepunkt zeigt und sich auch nicht in constant siedende Fractionen scheiden lässt; sie ist ein Gemenge von *Zinnchlorobromüren*, deren höher siedende Theile mehr Br und weniger Cl enthalten, als $SnCl_2Br_2$ entspricht. Die Atome gleichartiger Moleküle tauschen sich demnach so aus, dass ungleichartige Moleküle entstehen: $SnCl_2Br_2 + SnCl_2Br_2 = SnClBr_3 + SnCl_3Br$ u. s. w. Verf. wandte sich nun den *organischen Zinnverbindungen* zu. Er stellte aus Zinnnatrium und Jodäthyl Zinntriäthyljodür, $Sn(C_2H_5)_3J$, dar, und entzog diesem das Jod durch Natrium.

Durch Aether liess sich aus dem erkalteten Producte eine bei 268—272° nicht ohne Zersetzung destillirende Flüssigkeit von der Zusammensetzung des *Zinntriäthyls* ausziehen, von der unter vermindertem Drucke der höher siedende Antheil abdestillirt wurde. Die Verbindung löste sich nicht in Wasser oder wässrigem Alkohol, hatte bei 0° eine Dichte von 1,4115, besass den penetranten Geruch der Zinntriäthylverbindung und schied aus alkoholischem Silbernitrate metallisches Silber aus. Ihrer Dampfdichte nach besass sie die Formel $Sn_2(C_2H_5)_6$ (gef. 14,70 und 14,93; ber. 14,7). Es können also 2 Zinnatome in directe Beziehung zu einander treten, eine Eigenschaft, welche das Zinn mit dem ihm auch sonst nahe stehenden Kohlenstoffe und Silicium theilt. Lässt man auf Stanntriäthyl in Chloroform oder besser CCl_4 Chlor erst in der Kälte, dann in der Wärme wirken, so erhält man *Zinndiäthylchlorür*, $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$, in seidenglänzenden, bei 85° schmelzenden Krystallen (auch das in gewöhnlicher Weise dargestellte Zinnchlorür schmilzt bei 85° und nicht, wie Cahours angiebt, bei 60°); das aus demselben dargestellte Jodür besass die Eigenschaften des aus Zinn und Jodäthyl dargestellten (Schmelzp. 45°; nach Frankland 42°). Bei der Behandlung von Zinntriäthyl mit dem gleichen Mol. Jod in nicht zu hoher Temperatur entsteht kein Jodäthyl, sondern ein bei 229—231° siedendes reines *Stanntriäthyljodür*, $Sn(C_2H_5)_3J$; bei weiterer Einwirkung von Jod wird dieses in Standiäthyljodür, $Sn(C_2H_5)_2J_2$, und Jodäthyl verwandelt. (Auf Standiäthyljodür wirkt das Jod beim Erwärmen weiter ein.) Eine Verbindung $Sn(C_2H_5)_2J$, die Cahours u. A. dabei gefunden haben wollen, hat Verf. nicht erhalten. Hiernach liefert das Standiäthyl durch Halogene nur Körper des Typus SnX_4; die Bindung zwischen 2 Zinnatomen wird durch Halogene gelöst, wie auch die zwischen Zinn und Kohlenstoff, wodurch sich das Zinn wesentlich vom Kohlenstoffe und Silicium unterscheidet. Diese Resultate erklären den Uebergang des Zinnchlorürs in Chlorid und Chlorobromid, wenn das Moleculargewicht des Chlorürs wirklich durch Sn_2Cl_4 ausgedrückt wird — Verf. hat ferner die Verbindung $Sn(C_2H_5)_3OC_2H_5$ durch Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf $Sn(C_2H_5)_3J$ dargestellt; bei 190° siedende Flüssigkeit von 2,634 Dichte bei 0°, die durch Wasser schnell in Stanntriäthyloxyhydrat übergeht; über Schwefelsäure verwandelt sie sich in einen etwa 100° höher schmelzenden Körper. Durch Jod wird sie in einen bei 240° und einen noch höher siedenden krystallisirenden Körper übergeführt. — Verf.'s Erfahrungen über die *Stannmethyle* weichen von denen Cahours wesentlich ab. Bei der Einwirkung von Zinnnatrium auf Jodmethyl erhielt Verf. *Stanntetramethyl* neben wenig Stanntrimethyljodür. Das Stanntetramethyl ist eine farblose, ätherisch riechende, bei 78° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die aus alkohol. Silbernitrate Silber fällt und mit heller Flamme unter Abscheidung von Zinn brennt. Dichte bei 0° 1,3138; Dampfdichte gef. 6,00, ber. 6,15. Jod verwandelt es zunächst in *Stanntrimethyljodür*, Siedep 170°, Dichte bei 0° 2,1432, bei 18° 2,1096, von ekelerregendem Geruche; fällt aus Silbernitrat Jodsilber, bei Ueberschuss von Silbersalz nach kurzer Zeit Silber. Beim Behandeln mit Zinnnatrium geht es in Stanntetramethyl über, beim Behandeln mit trockenem Natriumäthylat hauptsächlich in Zinntetramethyl, dem eine kleine Menge bei 66° siedendes Stanntrimethyläthylat $Sn(CH_3)_3OC_2H_5$, beigemengt ist. *(Ber. ch. Ges. III. 353.)*

Wird Essigäther mit 4 At. Brom einige Stunden auf 120—130° erhitzt, so entsteht nach L. Carius neben Bromäthyl *Dibromessigsäure*. Um die Bildung von Monobromessigsäure zu vermeiden, wendet man einen kleinen Ueberschuss von Brom an; es entsteht dann zugleich etwas gebromtes Bromäthyl. Vor dem Oeffnen der Röhre kühlt man sie in Eiswasser. Bei der Destillation bleibt die Säure zurück. Den Aether derselben erhält man durch Erhitzen der Säure mit Alkohol und etwas Bromwasserstoff am Rückflusskühler im Wasserbade, Mischen mit Wasser, Trocknen über Schwefelsäure und Behandeln der auf 50—60° erwärmten Säure mit trockener Kohlensäure Der Bromgehalt schwankte um 1—1,5 p. c. und betrug meist 0,6 p.c. über den berechneten *(Ber. ch. Ges. III. 336.)* — *Dibromessigsäure-Aether* könnte bei der Einwirkung auf 2 Mol. Natrium-Essigäther Tricarbolylsäureäther oder ein Isomeres, bei der Einwirkung auf 1 Mol. Dinatrium-Essigäther Maleinsäureäther od. Fumarsäureäther geben; bei der Einwirkung von 2 Mol. Monobromessigäther auf 1 Mol. Dinatrium-Essigäther könnte Phenakonsäureäther entstehen. Bei der Einwirkung von Dibromessigäther auf das nach Frankland und Duppa dargestellte Gemenge der Natriumessigäther erhielten nun L. Carius und Wippermann oxalsaures Salz, harzige Producte, den Aether der gewöhnlichen *Bernsteinsäure* und den Aether einer zweiten, noch nicht völlig untersuchten Säure. Die Bernsteinsäure ist vielleicht durch Reduction von Maleinsäure entstanden. Bei der Einwirkung von Natrium, Zink oder Silber auf Dibromessigäther wurde kein entscheidendes Resultat erhalten. *(Ber. ch. Ges. III. 337.)*

W. v. Schneider und E. Erlenmeyer erhitzten 1 Mol. *β-Jodpropionsäure* mit 2 Mol. Kaliumalkoholat 2 St. lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, dampften das Product ein und destillirten die abgegossene Mutterlauge mit 1/2 Mol. Schwefelsäure. Das Destillat besass den Geruch der *Akrylsäure* und gab ein in langen, seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirendes Bleisalz, welches die Zusammensetzung des Bleisalzes der aus Akrolein dargestellten Akrylsäure besass. Wenn die Akrylsäure als $CH_2 = CH - COOH$ aufgefasst wird, so ist die β-Jodpropionsäure $CH_3 - CHJ - COOH$, und entspricht

dem Pseudopropyljodür, $\mathrm{CH_3-CHJ-CH_3}$, das durch weingeistiges Kali in das der Akrylsäure entsprechende Propylen, $\mathrm{CH_2=CH-CH_3}$, übergeführt wird, und nicht dem Normalpropyljodür $\mathrm{CH_2J-CH_2-CH_3}$. Die Säure, welche v. Schneider *(Ztschr. Ch.* [2.] *V. 342)* durch Einführung von Aethyl an die Stelle des Jods in der β-Jodpropionsäure erhalten hat, ist demnach nicht die Normalbaldriansäure, $\mathrm{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH}$, sondern $\mathrm{{CH_3-CH_2 \atop CH_3}\!>\!CH-COOH}$. — Wenn die β-Jodpropionsäure dem Pseudopropyl entspricht, so konnte sie beim Behandeln mit essigsaurem Silber Acetoxypropionsäure, und diese beim Kochen mit Wasser *Gährungsmilchsäure* geben; nach dem Abdestilliren der Essigsäure blieb ein saurer Syrup, der sich gegen Basen ganz ähnlich verhielt, wie auf dem Wasserbade eingedampfte Gährungsmilchsäure. Verff. bemerken noch, dass die Milchsäure wie die Glykolsäure bei 100° nach und nach Wasser verliert und in Pelouze's *Anhydrid*

$$\begin{array}{l}\mathrm{CH_3-CHO-COOH}\\ \quad\quad |\\ \mathrm{CH_3-CHOH-CO}\end{array}$$

übergeht; dass die *Hydrakrylsäure* Beilstein's die Bestandtheile von 1 Mol. dieses Anhydrids und von 2 Mol. Milchsäure enthält ($\mathrm{C_{12}H_{22}O_{11}=C_6H_{10}O_5+2C_3H_6O_3}$) und dass ein Gemenge aus diesen beiden wie eine dreibasische Säure wirken kann; dass bei der Einwirkung von Silberoxyd auf β-Jodpropionsäure eine gewisse Menge einer der Diglykolsäure von Heintz entsprechenden *Dilactylsäure* entstehen kann, ebenso wie nach Erlenmeyer Pseudopropyljodür Pseudopropyläther giebt. Verff. folgern aus diesen Resultaten noch keineswegs die Richtigkeit ihrer Vermuthung; es gäbe noch verschiedene Verhältnisse, welche sich nach der bisherigen Annahme nicht wohl werden erklären lassen. E. hält es für möglich und sogar für wahrscheinlich, dass von den Säuren Polymere vorkommen, und giebt in dieser Hinsicht eine Anzahl die Jodpropionsäure und Milchsäure betreffende Formeln. *(Ber. ch. Ges. III. 339.)*

L. Henry hat die *Chlor- und Bromnitro-Aether des Glycerins* dargestellt. Monochlordinitrin (Monochlordinitroglycerin), $\mathrm{C_3H_5[(NO_2)O]_2Cl}$, und Dichlormononitrin erhält man, wenn man Mono- oder Di-Chlorhydrin in eine abgekühlte Mischung von nahezu gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure einträgt und stark schüttelt. Nach einiger Zeit schwimmt das Product auf; beim Eintragen der Mischung in viel kaltes Wasser fällt ein farbloses, sehr dichtes Oel, das mit Soda gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wird. Monochlordinitrin kann man auch aus Epichlorhydrin, $\mathrm{(C_3H_5)ClO}$, erhalten; beim Mischen des Epichlorhydrins mit rauchender Salpetersäure unter guter Abkühlung verbindet sich dieses mit der Salpetersäure zu *Monochlormononitroglycerin*, $\mathrm{(C_3H_5).OH.(NO_2)O}$, ein farbloses schweres Oel, das durch Salpeter-Schwefelsäure in Chlordinitroglycerin übergeht. Die Eigenschaften dieser Producte sind denen des Trinitroglycerins ähnlich, aber keines von ihnen explodirt durch blossen Stoss. *Dichlormononitrin* ist eine farblose ölige Flüssigkeit von stechendem, aber nur schwachem Geruche nach salpetriger Säure und süssem durchdringenden Geschmacke, unlöslich oder sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether etc. Dichte bei 10° 1,4650. Es destillirt wenig über dem Siedepunkte des Dichlorhydrins, gegen 180—190°, unter theilweiser Zersetzung, verbrennt lebhaft mit weisser Flamme, wird von conc. Kalilauge selbst in der Wärme nicht angegriffen, von alkoholischer Kalilösung zu salpetersaurem Kalium, Chlorkalium und Epichlorhydrin, endlich Glycerin, zersetzt. Von Jodwasserstoffsäure wird es ebenso angegriffen, wie das Nitroglycerin; alkalische Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium bildet aus ihm ein geschwefeltes, dickes, gelbes, schweres Oel, wahrscheinlich *Schwefelwasserstoff-Chlorhydrin*, $\mathrm{(C_3H_5)Cl_2(HS)}$. Monochlordinitrin ist dem Dichlormononitrin ähnlich, nur dicker und klebriger, nicht flüchtig; verhält sich gegen Reagentien wie das Dichlormononitrin. Dichte bei 9° 1,5112. (Dichte des Trichlorhydrins 1,347—1,417, des Trinitroglycerins 1,595—1,600.) Das *Dibromhydrin*, *Epibromhydrin* und *Chlorbromhydrin* verhalten sich gegen Salpetersäure wie die entsprechenden gechlorten Verbindungen; das Chlorjod- und Bromjodhydrin dagegen werden unter Abgabe von Jod zersetzt. — *Allylalkohol*, $\mathrm{(C_3H_5)HO}$, vereinigt sich mit *Chlorjod*, JCl, zu *Chlorjodhydrin*, $\mathrm{(C_3H_5)(OH)JCl}$, das identisch mit dem ist, welches Reboul aus Epichlorhydrin und Jodwasserstoff erhielt. *Bromallyl* giebt mit Chlorjod *Chlorbromjodhydrin;* dasselbe entsteht auch bei der Einwirkung von Fünffach-Bromphosphor auf Chlorjodhydrin und von Fünffach-Chlorphosphor auf Bromjodhydrin. *Chlorallyl* giebt mit Chlorjod *Dichlorjodhydrin*, das sich gleichfalls aus Chlorjodhydrin und Fünffachchlorphosphor bildet und das Simpson bei der Einwirkung von Chlorjod auf Jodallyl (unter Abscheidung von Jod) erhalten hat. Mit *unterchloriger Säure* $\mathrm{(HO)Cl}$, vereinigt sich das *Bromallyl* zu *Chlorbromhydrin*, $\mathrm{(C_3H_5)Br(OH)Cl}$; dasselbe ist identisch mit dem von Reboul aus Salzsäure und Epibromhydrin oder Bromwasserstoff und Epichlorhydrin erhaltenen; Siedepunkt 195—197°, Dichte bei 9° 1,7641. *Chlorallyl* giebt mit unterchloriger Säure *Dichlorhydrin* (Siedep. 175—180°, Dichte bei 9° 1,3699; giebt mit conc. Kalilauge schon in der Kälte Epichlorhydrin). *Allylalkohol* vereinigt sich gleichfalls mit unterchloriger Säure, wahrscheinlich zu *Monochlorhydrin*. *(Ber. ch. Ges. III. 347; C. r. LXX. 860. 864.)*

Bei der Einwirkung von Chlorigsäurehydrat auf Benzol entsteht neben Trichlorphenomalsäure eine amorphe chlorhaltige Säure *(C.-Bl. 1867. 932)*, von welcher, wie L. Carius jetzt angiebt, die Trichlorphenomalsäure durch Umkrystallisiren getrennt wird. Mit Jodwasserstoff giebt sie eine amorphe chlorfreie Säure und gewöhnliche Bernsteinsäure, beim Erwärmen mit Bariumhydrat kohlensaures Barium, chlormaleinsaures Barium und Chlorbarium neben Zersetzungsproducten beigemengter Substanzen in kleiner Menge (Phenakonsäure aus Trichlorphenomalsäure, eine leicht lösliche Säure). Die amorphe chlorhaltige Säure scheint ein Oxydationsproduct der Trichlorphenomalsäure zu sein. Die *Monochlormaleinsäure*, $C_4H_3ClO_4$, gewinnt man rein durch Krystallisation des sauren Kaliumsalzes und der freien Säure; sie scheint mit der von Perkin und Duppa aus Weinsäure und Phosphorchlorid dargestellten identisch zu sein. Weisse, aus kleinen Nadeln bestehende Massen, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, Schmelzp. 171—172°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch unter beträchtlicher Ausdehnung. Bei längerem Schmelzen, besonders bei 180°, zerfällt sie fast ohne Zersetzung in Wasser und Anhydrid, eine farblose ölige Flüssigkeit, die mit Wasser allmälig die ursprüngliche Säure wieder giebt. Jodwasserstoff reducirt sie bei 120° schnell zu gewöhnlicher Bernsteinsäure. Sie ist zweibasisch, ihre neutralen Alkalisalze sind leicht löslich. Von $C_4H_2ClKO_4.OH_2$ lösen sich 16,13 Th. bei 6° in 100 Th Wasser; $(C_4HClBaO_4)_2(OH_2)_5$ aus kleinen Blättchen bestehende kreideähnliche Rinden. Eisenchlorid giebt mit den löslichen Salzen sofort einen weissgelben flockigen Niederschlag, essigsaures Blei einen weissen amorphen ($C_4HClPbO_4$), salpetersaures Silber einen weissen mikroskopisch krystallinischen ($C_4HClAg_2O_4$). *(Ber. ch Ges. III. 334.)*

Weinsaures Manganoxyd-Kali, $Mn_2O_3, KO, C_8H_4O_{10}, 4HO$, erhält man nach Descamps, wenn man eine bei ungefähr 40° gesättigte Weinsteinlösung auf kalt gehaltenes Manganoxyd oder besser Mangansuperoxyd giesst; die sehr dunkelrothe Lösung setzt nach einigen Tagen das Salz in kleinen dunkelgranatrothen, sehr leicht löslichen Krystallen ab. Ihre Lösung beginnt sich bei 50—60° zu zersetzen; in höherer Temperatur tritt fast augenblicklich eine lebhafte Sauerstoffentwickelung ein und die Flüssigkeit entfärbt sich unter Bildung eines Oxydulsalzes. Die rothe Lösung wird nicht durch Kalihydrat oder die Alkalicarbonate gefällt; Schwefelwasserstoff entfärbt sie unter Reduction des Oxyds zu Oxydul; ebenso wirken schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron, Eisenvitriol. Das Salz entsteht auch bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Weinsäure oder Weinstein, zersetzt sich aber schnell weiter. Das entsprechende *Kobalt*oxydsalz konnte Verf. bis jetzt nicht erhalten. *(C. r. LXX. 813.)*

Bei der Reduction der *Persulphocyansäure* (Ueberschwefelblausäure, Xanthanwasserstoffsäure), $C_2S_3N_2H_2$, mit Jodphosphor, erhielt L. Glutz jodwasserstoffsauren Schwefelharnstoff neben Schwefelkohlenstoff und (aus Schwefelkohlenstoff entstandenen) Schwefelwasserstoff; mit Zinn und Salzsäure gab die Persulphocyansäure neben den genannten Nebenproducten ein Zinndoppelsalz von salzsaurem Schwefelharnstoffe. Beim Erhitzen von Persulphocyansäure mit Anilin entweicht Schwefelwasserstoff und wird neben braunen amorphen Substanzen eine aus Alkohol in weissen perlglänzenden Schüppchen krystallisirende Substanz, $C_8S_2H_9N_3$, erhalten, die in Wasser unlöslich, in Aether löslich ist, schwach saure Eigenschaften besitzt, und sich, wie der Sulphoharnstoff, nicht direct mit Säuren verbindet; beim Kochen mit Eisenchlorid entsteht aber $C_8S_2H_9N_3, HCl$, zolllange, seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die mit $PtCl_4$ gelbe Nadeln, mit $HgCl_2$ und $SnCl_2$ weisse krystallinische Niederschläge geben, mit oxalsaurem Ammoniak ein Netzwerk feiner Nadeln, mit Rhondankalium ziemlich schwer lösliche orthorhombische Krystalle; das schwer lösliche salpeters. Salz bildete Warzen feiner Nädelchen. Das schwefels. Salz erhält man aus der ursprünglichen Verbindung und schwefelsaurem Eisenoxyd. Verf. nimmt an, dass bei der Bildung der Persulphocyansäure aus Rhodankalium $3(CNSH) - HCN = C_2S_3N_2H_2$, ein Theil der Rhodanwasserstoffsäure, $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S$, in das noch nicht isolirte primäre Senföl, $\left.\begin{matrix}CS\\H\end{matrix}\right\}N$, übergehe, und die Persulphocyansäure dann entstehe nach $2\left.\begin{matrix}CS\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}CSH_2N\\CS\end{matrix}\right\}NS$; es sind dann $\left.\begin{matrix}CSH_2N\\H_2\end{matrix}\right\}NHJ$, der jodwasserstoffsaure Schwefelharnstoff und die aus Anilin entstehende Verbindung $\left.\begin{matrix}CSH_2N\\CS\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N\\H\end{matrix}\right\}N$, ein substituirter geschwefelter Harnstoff.

Auch scheint ihm $\begin{matrix}CS-NH\\NH-CS\end{matrix}\!\!>\!S$ als Formel der Persulphocyansäure beachtenswerth. — *Pseudoschwefelcyan*, das Laurent und Gerhardt als Cyan-Persulphocyansäure, $C_2S_3N_2H(CN)$, betrachten, wird von Jodphosphor oder Zinn und Salzsäure nicht angegriffen. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 130—140° giebt es aber Cyanursäure, Wasserstoffsupersulphid, Schwefelwasserstoff und (aus Cyanursäure) Salmiak: $C_3S_3N_3H + 3H_2O =$

$C_3N_3H_3O_3 + H_2S + H_2S_2$. Das Molekül des Pseudoschwefelcyans enthält also drei Kohlenstoffatome. (*Ber. ch. Ges. III. 343; J. pr. Ch.* [2] *I. 236.*)

Quecksilberrhodanid erhält man nach R. Otto leicht durch Fällen von Rhodankalium mit einer möglichst neutralen concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd; es ist nicht leicht löslich. (*J. pr. Ch.* [2] *I. 182.*) — Die Bildung von eigenthümlichen salzartigen Verbindungen bei der *Einwirkung von Säuren auf mercurorganische Verbindungen* ist nach R. Otto eine ganz allgemeine. Man erhält das *Essigsäure-Quecksilbermonophenyl* nicht blos bei Einwirkung von Essigsäure auf Quecksilberdiphenyl (*C.-Bl. 1870. 20*), sondern auch durch einstündiges Erhitzen von gleichen Mol. essigsaurem Quecksilberoxyd und Quecksilberdiphenyl mit Alkohol auf 120° oder durch Erhitzen von essigsaurem Silber mit Quecksilbermonophenyl-Haloid in verdünntem Weingeiste unter gewöhnlichem Drucke. Auf dieselbe Weise wurde erhalten das *Salpetersäure-Quecksilbermonophenyl*, $C_6H_5,NO_2.O\}Hg$, rhombische Tafeln, unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser, leichter in siedendem Alkohol, schmilzt bei 165—168° unter Bräunung und Gasentwickelung, wird durch concentrirte Salpetersäure in Benzol und salpetersaures Quecksilberoxyd zerlegt. Die entsprechende *Naphtyl*verbindung bildet kleine weisse Nadeln. Das *kohlensaure Diquecksilbermonophenyl*, $C(C_6H_5—Hg)_2O_3$, aus kohlensaurem Silber und $C_6H_5Cl.Hg$ erhalten, bildet kleine weisse Nadeln, löst sich wenig in siedendem Alkohol und Benzol, schmilzt unter Zersetzung und wird durch stärkere Säuren in Kohlensäure und das entsprechende Quecksilberphenylsalz übergeführt. *Quecksilberchlorid* sowie *Quecksilberchlorür* und *Quecksilberdiphenyl* vereinigen sich bei Erhitzen zu Quecksilbermonophenylchlorür, das Calomel unter Abscheidung von Quecksilber. *Quecksilbermonophenylcyanür* entsteht beim Erhitzen gleicher Mol. Quesksilberdiphenyl und Quecksilbercyanid mit Alkohol auf 120° oder von Cyansilber und Quecksilbermonophenyljodür; lange feine rhombische Prismen, etwas löslich in siedendem Wasser, leichter in siedendem Alkohol und Benzol, zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Benzol, Sublimant, Ameisensäure und Ammoniak, mit alkoholischer Kalilösung in Quecksilber, Benzol und cyansaures Kalium; Jod zerlegt es in Jodcyan und Quecksilberphenyljodür, Schwefelwasserstoff in Quecksilbersulphid, Blausäure und Benzol unter Vorherrschen einer weissen, wahrscheinlich aus Schwefelquecksilber und unzersetztem Cyanür bestehenden Doppelverbindung. *Quecksilbermonophenylsulphocyanür*, aus Quecksilberdiphenyl und Quecksilberrhodanid erhalten, kleine Täfelchen, unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol oder Benzol, Schmelzpunkt 226—227°; die entsprechende *Naphtyl*verbindung bildet gleichfalls kleine, in heissem Weingeiste und Benzol lösliche Täfelchen. *Schwefelsäureanhydrid* vereinigt sich mit dem Quecksilberdiphenyl zu dem Quecksilbersalze der Benzolschwefelsäure; schweflige Säure reagirt gleichfalls auf (geschmolzenes) Quecksilberdiphenyl, es entsteht aber keine benzolschweflige Säure. *Quecksilbermonophenylhydroxyl*, $C_6H_5.HO\}Hg$, entsteht leicht durch Einwirkung der Alkalien, am besten von Silberoxyd in Alkohol, auf die Haloidverbindungen des Quecksilberphenyls; kleine rhombische Prismen, wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, in Alkohol und in Benzol, verwandelt sich beim Schmelzen in eine unschmelzbare Verbindung; starke Basis, reagirt in wässriger Lösung alkalisch, treibt Ammoniak aus; fällt Thonerde; giebt mit Wasserstoffsäure die Haloidverbindungen des Quecksilbermonophenyls, mit Säuren (Essigsäure, Kohlensäure u. s. w.) die beschriebenen Salze. Bei Einwirkung von trockenem Silberoxyd auf Quecksilbermonophenylchlorür entsteht Quecksilberdiphenyl, Quecksilberoxyd und Chlorsilber. — Bei der Behandlung eines Gemisches von Bromtoluol und Brombenzol mit Natriumamalgam entstand nicht Quecksilbertolyl-Benzol, sondern Quecksilberditolyl neben den quecksilberfreien öligen Producten, wie sie das Brombenzyl allein giebt. — *Quecksilbermonotolylchlorür*, aus Quecksilberchlorür und Quecksilberditolyl dargestellt, bildet rhombische Schüppchen vom Schmelzpunkte 232—233°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in heissem Benzol. *Quecksilbermononnaphtylchlorür*, anscheinend quadratische Täfelchen, Schmelzpunkt 187—188°, von den Lösungsverhältnissen der Tolylverbindung. *Myristinsäure-Quecksilbermonophenyl*, durch Erhitzen gleicher Mol. Myristinsäure und Quecksilberdiphenyl in Alkohol auf 120° dargestellt, bildet sich fettig anfühlende Schüppchen, löst sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol und in Benzol; zerfällt durch Kochen mit Salzsäure in Sublimant, Benzol und Myristinsäure. Das *Essigsäure-Quecksilbermonophenyl* schmilzt bei 148—149° (nicht 140°), das Quecksilbermonophenylbromür bei 275—276° (nicht 291°). (*J. pr. Ch.* [2] *I. 179.*)

H. Caro, C. Graebe und C. Liebermann geben den Inhalt des englischen Patents, welches sie auf Verbesserung der *Darstellung künstlichen Alizarins* genommen haben. Es wird dabei von den Anthrachinondisulphosäuren ausgegangen. Zur Darstellung dieser wird entweder Anthrachinon mit 3 Theilen Schwefelsäure von 1,848 Dichte auf 260° erhitzt, bis sich eine Probe klar löst, mit kohlensaurem Kalke neutralisirt und das Kalksalz mit kohlensaurem Kali gefällt; oder Anthracen wird mit 4 Theilen Schwefelsäure einige Stunden auf 100°, dann noch eine Stunde auf 150° erhitzt und die Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit 3 Theilen Wasser einige Zeit mit 2—3 Theilen Braunstein gekocht (concentrirt, selbst zur Trockne verdampft), die Schwefelsäure mit Kalk neutralisirt, das Mangan durch überschüs-

sigen Kalk gefällt und das Kalksalz mit Pottasche oder Soda zersetzt. Die trockene Salzmasse wird dann mit 2—3 Th. Aetzkali oder Natron in wenig Wasser gelöst und (1 Stunde) auf 180—200° erhitzt, bis eine in Wasser gelöste Probe beim Ansäuern einen reichlichen Niederschlag von Alizarin giebt. Die wässrige Lösung der Säure wird dann mit Säure versetzt und das Alizarin mit Wasser ausgewaschen. Statt des Braunsteins kann man noch andere Oxydationsmittel anwenden, wie Bleisuperoxyd, Chromsäure, Salpetersäure; bei Anwendung von Chromsäure muss man den nicht reducirten Theil vor Anwendung des Kalksalzes mit schwefliger Säure reduciren; bei Anwendung von Salpetersäure verdunstet man den grössten Theil der Salpetersäure. Beim Schmelzen der Anthrachinondisulphosäure mit Kali wird die Masse zuerst schön blau und nimmt erst bei höherem Erhitzen die violette Farbe des alizarinsauren Kalis an. Diese blaue Färbung rührt von dem Kalisalze einer in Wasser löslichen Sulphosäure her, die Verff. in Uebereinstimmung mit Perkin als $\mathrm{C_{14}H_6\{\Theta_2''(S\Theta_3H)(\Theta H)}$ ansehen. *(Ber. ch. Ges. III. 359.)*

Wie der Phenylharnstoff durch Erhitzen in Harnstoff und Diphenylharnstoff zerfällt, so die *Uramidobenzoësäure*, die in analoger Weise wie der Phenylharnsoff entsteht, durch Erhitzen auf 200° in Harnstoff und in *Carboxamidobenzoësäure*, nach $2\,\mathrm{C_8H_8N_2\Theta_3} = \mathrm{C_{15}H_{12}N_2\Theta_5} + \mathrm{C\Theta H_4N_2}$; dieser ertheilt P. Griess die dem Diphenylharnstoffe entsprechende Formel (s. u.). Die *Uramidosalicylsäure* liefert beim Erhitzen auf 200° neben flüchtigen Zersetzungsproducten des Harnstoffes *Carboxamidosalicylsäure*, $\mathrm{C_{15}H_{12}N_2\Theta_7}$; sie ist, wie die Carboxamidobenzoësäure, selbst in kochendem Wasser und Alkohol fast unlöslich; aus ihrer mit Thierkohle entfärbten ammoniakalischen Lösung wird sie durch Salzsäure fast vollständig in weissen mikroskopischen Nadeln gefällt. *Carboxamidohippursäure*, $\mathrm{C_{19}H_{18}N_4\Theta_7}$, bildet sich neben Uramidohippursäure beim Schmelzen von Harnstoff mit Amidohippursäure in kleiner Menge, ist schwer löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus diesem in schmalen glänzenden Blättchen oder sechsseitigen Tafeln; ihr Bariumsalz, $\mathrm{C_{19}H_{16}N_4\Theta_7Ba}$, krystallisirt in weissen Nadeln. Die *Uramidohippursäure* löst sich besonders in heissem Wasser sehr leicht und krystallisirt daraus in weissen Warzen (nicht in rhombischen Tafeln); ihr Silbersalz, $\mathrm{C_{10}H_{10}N_3\Theta_4Ag}$, ist ein weisser krystallinischer Niederschlag; sie lässt sich merkwürdiger Weise durch Erhitzen nicht in die Carboxamidphippursäure überführen. Bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure zerfällt sie unter Aufnahme von $\mathrm{H_2\Theta}$ in Uramidobenzoësäure und Glykokoll.

$\mathrm{C_7H_5N}\begin{cases}\mathrm{H}\\ \mathrm{C\Theta}\end{cases}\mathrm{\Theta_2}$	$\mathrm{C_7H_7N}\begin{cases}\mathrm{H}\\ \mathrm{C\Theta}\end{cases}\mathrm{\Theta_3}$	$\mathrm{C_7H_4N}\begin{cases}\mathrm{H}\\ \mathrm{C\Theta}\end{cases}\mathrm{\Theta_2\,C_2H_2(NH_2)\Theta}$
$\mathrm{C_7H_5N}\begin{cases}\mathrm{H}\end{cases}\mathrm{\Theta_2}$	$\mathrm{\Theta_7H_7N}\begin{cases}\mathrm{H}\end{cases}\mathrm{\Theta_3}$	$\mathrm{\Theta_7H_4N}\begin{cases}\mathrm{H}\end{cases}\mathrm{\Theta_2.C_2H_2(NH_2)\Theta}$
Carboxamidobenzoësäure.	Carboxamidosalicylsäure.	Carboxamidohippursäure.

(J. pr. Ch. [2] I. 233.) — * Clemm, C., die der Pikrinsäure und dem Dinitrophenole entsprechenden Haloidverbindungen und einigen Derivate derselben. *(J. pr. Ch. [2] I. 145;* vergl. *C.-Bl. 1870. 147.)* — * Meyer, V., Synthese aromatischer Säuren. *(Ber. ch. Ges. III. 363.)*

Die Lösung, deren sich W. Knop zu *Bestimmung des Stickstoffes* im Azotometer bedient *(C.-Bl. 1870. 132)*, enthält in 3 Lit 900 Grm. Barythydrat u. 100 C.-C. Brom oder in 1250 C.-C. 100 Grm. Natronhydrat u. 25 C.-C. Brom; 250 C.-C. der Lösung vom unterbromigsauren Natron reichen hin zur Entwickelung von 130—150 C.-C. Stickstoff aus Salmiak, lassen sich also unter Umständen wiederholt benutzten. Die Flasche, in welcher die bromirte Natronlauge auf die Stickstoffverbindung einwirken soll, wird durch einen Kautschuckpfropfen geschlossen, der ein langes, 1,5 Ctmr. weites, durch einen Hahn abschliessbares Glasrohr trägt. Die stickstoffhaltige Substanz wird in ein zweites Glas gebracht, dessen Hals schräg abgeschnitten ist, und das nach dem Verschliessen mit einer Glasplatte mittels Talg umgekehrt in die grössere, bereits mit der Lauge gefüllte Flasche gestellt wird. Man schliesst bei offenem Hahn, stellt die Flasche in kaltes Wasser (bis über den Hahn), verbindet das Glasrohr mit dem Azotometer und schüttelt, schliesst den Hahn, lässt durch Umkehren des Gefässes die Luft aus dem inneren Glas austreten, öffnet den Hahn, schüttelt wieder u. s. w. Es sollen nach dem Verschlusse der Flasche höchstens 15—20 C.-C. Luft in derselben bleiben. Mit der Menge des entwickelten Stickstoffes steigt die Temperatur der Flüssigkeit. Dass Ammoniak in das Azotometer mit fortgerissen wird, verhindert die Weite des Glasrohres; Absorption von Stickstoff durch die bromirte Lauge macht sich erst bei starker Verdünnung der bromirten Lauge (mit 3 Vol. Wasser) bemerklich. Die Grösse der Flasche richtet sich nach der Menge des zu bestimmenden Stickstoffes (50 C.-C. bei 3—5 C.-C. N, 200—250 C.-C bei 10—20 C.-C. N, 300—400 C.-C. bei 25—80 C.-C. N). Reiner *Harnstoff* liefert, ebenso wie Salmiak, die berechnete Menge Stickstoff, *Hippursäure* in der Kälte keinen, *Harnsäure* nur einen Theil (beim Erwärmen ein Drittel vom ganzen Gehalte). *(Ber. sächs. Ges. Wiss., 1870.)* — F. Goppelsröder hat die von Marx *(Zeitschr. anal. Ch. VII. 142.)* angegebene Methode zur *Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser* dahin modificirt, dass er die Schwefelsäure (2 Vol.) erst nach der Indigolösung zu dem Wasser setzt und dann erst mit der Indigolösung zu Ende (bis zur grünen Färbung) titrirt. Setzt man vorher die

Schwefelsäure zu, so findet man zu wenig und erhält nicht übereinstimmende Zahlen; eine Bestimmung nach Marx ergiebt die Menge Indigolösung, die man Anfangs zuzusetzen hat. Die Resultate dafür stimmen sehr gut überein. Beim Stehen des Wassers an der Luft nimmt der Gehalt von Salpetersäure zu, beim Stehen unter Luftabschluss ab. Der Titre der Indigolösung wird auf eine Salpeterlösung gestellt, wobei der Gehalt der zum Lösen des Salpeters verwendeten destillirten Wassers an salpetersaurem und salpetrigsaurem Salze berücksichtigt werden muss. Beim Titriren von Wasser muss man den Gehalt desselben an salpetriger Säure durch übermangansaures Kali (nach Zusatz von Schwefelsäure) ermitteln, vorher aber noch die ohne Zusatz von Säure durch das Hypermanganat oxydirbare, organische Substanz. In Rheinwasser fand Verf. 0,0135—0,01155 Grm. NO_5 im Liter, in Baseler Wasserleitungswasser 0,0125—0,0516, in Grundwasser 0,0026—0,1290 Grm. Schneewasser enthielt 0,0017—0,0072 Grm. NO_5, Regenwasser 0,0016 Grm. im Liter. *(J. pr. Ch.* [2] *I. 198.)* — In den Unterharzer Erzröstöfen bildet sich nach F. Ullrich *Schwefel* in zwei Krystallformen. Die Krystalle, welche sich zuweilen in dem aus den Schwefellöchern ausgeschöpften Schwefel zeigen, sind klinorhombisch (*Jungfernschwefel*); die auf der Oberfläche der Rösthaufen durch Sublimation entstandenen Krystalle sind rhombisch. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 148).* — Nach L. Henry ist das *Schwefelblei* in dünnen Blättern mit bräunlichgelbem Lichte durchsichtig. *(Ber. ch. Ges. III. 353.)* — * Rammelsberg C., über die Stellung des Thalliums in der Reihe der Elemente. *(Ber. ch. Ges. III. 360.)*

In grossblättrigem Kalkspathe von Guadalcanal in Andalusien fand F. Sandberger neben Fahlerz, lichtem Rothgiltigerze und strahligem Antimonglanze Nieren eines neuen Minerals, *Glaukopyrit*, eingewachsen. Die Oberfläche der durch Essigsäure oder Salzsäure befreiten Nieren besteht aus zahllosen, meist sehr kleinen, kammartig zusammengehäuften Krystallen, als deren Grundtypus ein Durchkreuzungszwilling zweier flachen rhombischen Tafeln, vermuthlich der Combination $\infty \breve{P} \infty . \infty P . m\bar{P} \infty$ angehörend erscheint; auch Drillinge lassen sich erkennen. Lichtbleigrau, ins Zinnweisse, Strich graulichschwarz, Härte 4,5, Dichte 7,181, läuft an der Luft langsam mit schwärzlicher, später mit gelbbrauner und blauer Farbe an. Nach der Analyse von R. Senfter besteht es aus 2,36 p. c. Schwefel, 66,90 Arsen. 3,59 Antimon, 21,38 Eisen, 4,67 Kobalt, 1,14 Kupfer, woraus Verf. die Formel $FeS_2 + 12\left\{\begin{matrix} Fe \\ (Co) \\ (Cu) \end{matrix}\right\}\begin{matrix} As_2 \\ (Sb_2) \end{matrix}$ ableitet (ber. 2,47 S, 69,45 As, 28,08 Fe). Es steht dem kobalthaltigen Geyerit von Wolfach nahe. *(J. pr. Ch.* [2.] *I. 230.)*

Die *Umwandlung der Stärke durch Malzdiastase* erfolgt nach Aug. Schwarzer um so schneller, je mehr Diastase angewendet wird und je höher die Temperatur ist; von 60°, sicher von 65° findet aber Schwächung der Diastase statt, und durch längeres Erwärmen auf 70° könnte sie unwirksam gemacht werden. Ein ganz klarer Malzauszug beginnt schon bei 50° schwach zu opalisiren, wird bei 60° deutlich trübe, bei 70° völlig undurchsichtig. Nach dem vollständigen Verschwinden der Jodreaction ist die Zuckerbildung der Hauptsache nach vollendet, bei noch längerer Einwirkung der Diastase wird nur noch wenig Zucker mehr gebildet. Bei allen Temperaturen von 60° bis 0° entstehen bei Anwendung sehr verschiedener Mengen Diastase (2,6—23,5 p. c. der trockenen Stärke an Malzextract) stets 50—53 p. c. (52,7 p. c. Payen) Zucker von dem aus der Stärke (nach Balling bestimmten) Extracte; zerfällt die Stärke in gleiche Aeq. Zucker und Diastase, so müssen 52,6 p. c. Zucker entstehen. Bei der Temperatur über 60° wird weniger Zucker gebildet, und zwar blos gegen 27 p. c., so dass bei Temperaturen über 60° die Wirkung der Diastase eine specifisch andere zu sein scheint (1 Aeq Zucker und 3 Aeq. Diastase). Wird die Diastaselösung 1 St. auf 70° erwärmt, so erzeugt sie gleichfalls nur gegen 27 p c. Zucker, doch kann der Zuckergehalt der Lösung durch frische Diastase noch auf 52 p. c. gebracht werden. Nach der Vollendung der Zuckerbildung scheidet die ursprünglich klare Flüssigkeit Flocken (veränderte Diastase?) ab. Es scheint, dass sich der Zucker nicht direct aus dem Stärkemehle, sondern aus Dextrin bilde, und dass der völligen Umwandlung des Dextrins durch den Zucker eine Grenze gesetzt wird (Gleichgewichtszustand). Beim Maischen wird nur 36,5—46,1 p. c. der Stärke in Zucker verwandelt (Gschwändler). Die Vergährung des Dextrins ist vielleicht blos scheinbar und auf eine Nachwirkung der nicht gekochten Maische während der Gährung zu beziehen. Um die Vergährung möglichst vollständig zu machen, ist eine 66° nicht übersteigende Temperatur einzuhalten, womit übereinstimmt, dass eine Temperatur von 48—50° R. die grösste Ausbeute giebt. *(J. pr Ch.* [2.] *I. 212.)* — A. Petzholdt hat die Asche von französischem und holländischem *Krapp*, sowie die Mineralbestandtheile des Bodens analysirt, auf welchem dieser gewachsen war; Verf. zieht aus den Analysen den Schluss, dass der Boden, auf welchem guter Krapp wächst, keineswegs reich an Kalk sein muss. *(J. pr. Chem.* [2.] *I. 186.)* — * Thudichum, Kryptophansäure. *(J. ch. Soc.* [2.] *VIII. 116.)* — * Gréhant, N., Ueber die Ausscheidung des Harnstoffs durch die Nieren. *(Ann. sc. nat., Zool.,* [5.] *XII. 338.)* — Gréhant, Untersuchungen über die Respiration der Vögel *(a. a. O. 371.)* — Abnahme der Sterblichkeit in englischen Städten

zufolge der Beseitigung der Abgangsstoffe durch Canalisation. *(Ninth Rep. of the med. Officer of the Privy Council; Gew.-Ver. Hannover 1870. 33.)*

Zur *Darstellung von Bleiweiss* mischen J. G. Dale und E. Milner Bleiglätte, Bleioxydhydrat oder ein basisches Bleisalz mit einem Aeq. doppeltkohlensaurem Natron und Wasser zu einem steifen Brei, mahlen diesen auf einer Mühle unter Zusatz der zur richtigen Consistenz nöthigen Menge Wasser, bis sich das kohlensaure Blei gebildet hat; das Bleiweiss wird gewaschen und das im Waschwasser enthaltene kohlensaure Natron zu doppeltkohlensaurem Salze verarbeitet. Ohne Mahlen geht die Umsetzung zwar gleichfalls vor sich, nur weit langsamer. Auch mahlen D. und M. einen steifen Brei von Bleioxydhydrat oder basischen Bleisalzen, Aetznatron oder kohlensaurem Natron und Wasser und leiten Kohlensäure in die geschlossene Mühle. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 168.)* — Zur *Kupferextraction* behandeln T. St. Hunt und J. Douglas die gerösteten Kupfererze in einem rotirenden Fasse mit Eisenchlorürlösung, wobei unter Ausfällung von Eisenoxyd das Kupferchlorid gelöst wird. Aus der Lösung schlägt man das Kupfer durch Eisen nieder, und erhält dabei wieder eine zur Ausfällung von Kupfererz genügende Lösung. *(Amer. Engin. and min. Journ., IX. 115; Polyt. Journ. CXCVI. 136.)* — Tunner, P., Fortschritte in der Anwendung der erhitzten Luft im Eisenhüttenwesen, namentlich bei den Eisenhohöfen. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 146.)* — Ty., Die Bedeutung der *schwedischen Eisenerze* für die deutschen, insbesondere oberschlesischen Hüttenwerke. *(A. a. O. 141.)* — Grützner, Aug., Das mechan. *Pattinsoniren* etc. *(A. a. O. 142.)* — * Kupelwieser, Fr., Die *Darstellung des Gussstahls* durch Frischen von Roheisen mittels Erhitzung durch intermoleculare Verbrennung, nach S. Jordan. *(Beilage zur Oesterr. Ztg. f. Berg- u. Hüttenw. XVIII. No. 16 u. 17.)* — J. Jacobi *befreit die Eisenerze von phosphorsauren Salzen* durch Behandeln mit schwefliger Säure (oder einer anderen Sauerstoffverbindung des Schwefels) und folgendem Waschen mit Wasser; Erze, welche Schwefelmetalle und kohlensaure Salze enthalten, sollen vorher geröstet werden. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 168.)* — Balling, A. M., Der Einfluss der Zusammensetzung der Kieselsäure (SiO_3 oder SiO_2) auf *Beschickungsberechnungen. (Oesterr. Ztschr f. Berg- u. Hüttenw. XVIII. 118.)* — Zur *Reinigung von Zuckersäften* dampft sie A. Seyferth in der Vacuumpfanne mit einer wässrigen, nicht über 1—1,5 p. c. enthaltenden Lösung von schwefliger Säure ein (auf 100 Th. Zuckerlösung von 28—42° B. 3—15 Th. Säurelösung). Die Säure entweicht dabei wieder vollständig. Der Geschmack des Zuckers wird dadurch mehr verbessert, als durch Knochenkohle. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 169.)* — Eine *Seife zum Schlichten* der Wolle und Walken von Tuch stellt Dellmasse dar aus 20 Th. harter Seife, 10 Th. Leim und 3 Th. calcinirter Soda. Zur Herstellung der Schlichte löst man sie in 10 Th. Wasser und setzt soviel Oel zu, dass eine Emulsion entsteht. *(Mon. teint.; Musterztg. 1870. 122.)* — Pfeiffer, R., Bericht über *Sprengversuche mit Dualin. (Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. XVIII. 107.)* — Scheurer, C., Vorkommen, Bereitung und technische Verwendung des Glycerins. *(Gew.-Ver. Hannover 1870. 7.)* — Brüll, A. und A. Langlois, Ueber die Incrustationen der Dampfkessel und die Mittel, sie zu bekämpfen. *(Revue univers des Mines, de la Métallurgie etc. XXV. XXVI. 1869; Gew.-Ver. Hannover 1870. 41.)*

Ueber die chemische Constitution der Harnsäure und ihrer Abkömmlinge,

von

H. Kolbe.

Im Gegensatze zu der bisher giltigen Auffassung der Harnsäure und ihrer Abkömmlinge als organische Ammoniake betrachtet sie Verf. als Derivate der Oxymalonsäure (Tartronsäure), Mesoxalsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Bernsteinsäure, in denen ein oder zwei Hydroxylatome durch die dem Amide entsprechenden einwerthigen Radicale *Cyamid*, $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}N$ (Cyanamid minus Wasserstoff), und *Uramid*, $\left.\begin{matrix}COH_2N\\H\end{matrix}\right\}N$ (Harnstoff minus Wasserstoff), vertreten sind. Drückt man die rationelle Zusammensetzung der Malonsäure, Oxymalonsäure, Mesoxalsäure und Oxalsäure durch folgende Formeln aus

$CH_2\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$	$C\left\{\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$	$CO\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$
Malonsäure	Oxymalonsäure	Mesoxalsäure	Oxalsäure

so ist die *Harnsäure* Oxymalonsäure-Cyamid, $C\left\{\begin{matrix}HO\\ H\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}CO, \left.\begin{matrix}CN\\ H\end{matrix}\right\}N\\ CO, \left.\begin{matrix}CN\\ H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right.$, Tartronsäure, in welcher 2 At. Hydroxyl durch 2 At. Cyamid ersetzt sind; die Wasserstoffatome dieser Cyamide sind es, welche in den neutralen harnsauren Salzen durch einwerthige Metalle vertreten werden. Wenn durch Oxydation mit Salpetersäure die Gruppe $C\left\{\begin{matrix}H\\ HO\end{matrix}\right\}$ der Harnsäure zu CO oxydirt und gleichzeitig ein At. Cyamid unter Aufnahme der Elemente von Wasser und unter Umwandlung in Harnstoff durch Hydroxyl ersetzt wird, so entsteht Mesoxal-Cyaminsäure (*Alloxan*)

$$\underset{\text{Harnsäure}}{C\left\{\begin{matrix}H\\ HO\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}CO, \left.\begin{matrix}CN\\ H\end{matrix}\right\}N\\ CO, \left.\begin{matrix}CN\\ H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right.} + O + H_2O = \underset{\text{Alloxan}}{CO\left\{\begin{matrix}CO\ \left.\begin{matrix}CN\\ H\end{matrix}\right\}N\\ CO, OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Harnstoff.}}{\left.\begin{matrix}COH_2N\\ H_2\end{matrix}\right\}N}$$

Spaltet sich durch weitere Oxydation das Radical CO des Alloxans als Kohlensäure ab, so entsteht Oxal-Cyaminsäure (*Parabansäure*)

$$\underset{\text{Alloxan}}{CO\left\{\begin{matrix}CO, \left.\begin{matrix}CN\\ H\end{matrix}\right\}N\\ CO, OH\end{matrix}\right.} + O = \underset{\text{Parabansäure.}}{\left\{\begin{matrix}CO, \left.\begin{matrix}CN\\ H\end{matrix}\right\}N\\ COOH\end{matrix}\right.} + CO_2$$

Geht das Cyamid der Parabansäure unter Aufnahme der Elemente von 1 Mol. H_2O in Uramid über, so wird aus der Parabansäure die *Oxalursäure* (Oxaluraminsäure) und in ähnlicher Weise verläuft die Umwandlung des Alloxans in *Alloxansäure* (Mesoxaluraminsäure)

$$\underset{\text{Oxalursäure}}{\begin{matrix}CO, \left.\begin{matrix}COH_2N\\ H\end{matrix}\right\}N\\ CO, OH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Alloxansäure.}}{CO\left\{\begin{matrix}CO, \left.\begin{matrix}COH_2N\\ H\end{matrix}\right\}N\\ CO, OH\end{matrix}\right.}$$

Die *Barbitursäure* ist dann aufzufassen als Maloncyaminsäure, die *Dialursäure* als Oxymalon-Cyaminsäure, das *Uramid* als Amidomalon-Cyaminsäure, die *Violursäure* als Nitromalon-Cyaminsäure, die *Thionursäure* als Maloncyaminsäure, in deren Methylen ein At. H durch Amid ersetzt ist, welch letzteres wiederum ein At. H durch $HOSO_2$ ersetzt enthält.

$$\underset{\text{Barbitursäure}}{(CH_2)\left\{\begin{matrix}CO, \left.\begin{matrix}CN\\ H\end{matrix}\right\}N\\ CO, OH\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Dialursäure}}{C\left\{\begin{matrix}H\\ HO\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}CO, \left.\begin{matrix}CN\\ H\end{matrix}\right\}N\\ CO, OH\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Uramil}}{C\left\{\begin{matrix}H\\ H_2N\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}CO, \left.\begin{matrix}CN\\ H\end{matrix}\right\}N\\ CO, OH\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Violursäure}}{C\left\{\begin{matrix}H\\ NO\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}CO, \left.\begin{matrix}CN\\ H\end{matrix}\right\}N\\ CO, OH\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Thionursäure.}}{C\left\{\begin{matrix}H\\ \left.\begin{matrix}HOSO_2\\ H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}CO, \left.\begin{matrix}CN\\ H\end{matrix}\right\}N\\ CO, OH\end{matrix}\right.}$$

Das *Hydantoin* ist Cyamido-Essigsäure, die *Allantursäure* Oxycyamido-Essigsäure, die *Hydantoinsäure* Uramido-Essigsäure, das *Allantoin* Uramido-Oxyacetyl-Cyamid.

$$\underset{\text{Hydantoin}}{\left\{\begin{matrix}CH_2, \left.\begin{matrix}CN\\ H\end{matrix}\right\}N\\ CO, OH\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Allantursäure}}{\left\{\begin{matrix}CH, HO, \left.\begin{matrix}CN\\ H\end{matrix}\right\}N\\ CO, OH\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Hydantoinsäure}}{\left\{\begin{matrix}CH_2, \left.\begin{matrix}COH_2N\\ H\end{matrix}\right\}N\\ CO, OH\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Allantoin.}}{\left\{\begin{matrix}CH, HO, \left.\begin{matrix}COH_2N\\ H\end{matrix}\right\}N\\ CO\left.\begin{matrix}CN\\ H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right.}$$

Das aus Alloxan und Dialursäure unter Abgabe von 1 Mol. H_2O entstehende *Alloxantin* fasst Verf. als eine Dicarbonsäure auf, welche, wie die Bernsteinsäure, ein (substituirtes) Aethylen enthält, nämlich ein Aethylen, in welchem von den vier At. H zwei durch O und die beiden anderen durch Carbonylcyamid, $\mathrm{CO},\left.\begin{array}{l}\mathrm{CN}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}$, ersetzt sind. Es bildet sich nach

$$\left.\begin{array}{c} \mathrm{CO}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CO},\left.\begin{array}{l}\mathrm{CN}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}\\ \mathrm{CO,OH}\end{array}\right. \\ \text{Alloxan} \\ \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{HO}\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CO},\left.\begin{array}{l}\mathrm{CN}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}\\ \mathrm{CO,OH}\end{array}\right. \\ \text{Dialursäure}\end{array}\right\} - \mathrm{H_2O} = \begin{array}{c}\mathrm{O}\\ \left.\begin{array}{l}(\mathrm{CO},\left.\begin{array}{l}\mathrm{CN}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N})\\ (\mathrm{CO},\left.\begin{array}{l}\mathrm{CN}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N})\end{array}\right\}\mathrm{C_2}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CO,OH}\\ \mathrm{CO,OH}\end{array}\right. \\ \text{Alloxantin}\end{array}$$

In ähnlicher Weise kann man sich die Bildung der Hydurilsäure aus Dialursäure und Barbitursäure u. s. w. vorstellen.

Ueber die Constitution der *Pseudoharnsäure*, welche weder nach ihren chemischen Eigenschaften noch nach ihrer empirischen Zusammensetzung diesen Namen verdient, giebt Verf. folgende Erläuterung. Neben der normalen Harnsäure ist noch eine isomere Verbindung denkbar, die Cyamido-Maloncyaminsäure (Cyamido-Barbitursäure); geht in dieser das Cyamid unter Aufnahme von H_2O in Uramid über, so entsteht die Uramido-Barbitursäure, welche Verf. mit der Pseudoharnsäure für identisch hält:

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{CH_2}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CO},\left.\begin{array}{l}\mathrm{CN}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}\\ \mathrm{CO,OH}\end{array}\right. & \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{CN}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}\end{array}\right.\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CO},\left.\begin{array}{l}\mathrm{CN}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}\\ \mathrm{CO,OH}\end{array}\right. & \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{COH_2N}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CO},\left.\begin{array}{l}\mathrm{CN}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}\\ \mathrm{CO,OH}\end{array}\right. \\ \text{Barbitursäure} & \text{Cyamido-Barbitursäure} & \text{Uramido-Barbitursäure} \\ & \text{Isoharnsäure} & \text{Pseudoharnsäure.} \end{array}$$

Mit dieser Auffassung stimmt die Entstehung der Pseudoharnsäure überein. Baeyer erhielt sie durch Behandeln des Uramils mit cyansaurem Kali; im Uramil (Amidomalon-Cyaminsäure) wird das Amid unter Aufnahme von Cyansäure ebenso in Uramid verwandelt, wie das Ammoniak durch Cyansäure in Harnstoff.

Verf. beabsichtigt, die Harnsäure, Parabansäure und andere Derivate der Harnsäure durch Synthese zu gewinnen. Er hofft, die Oxaminsäure durch Behandeln mit Chlorcyan in Parabansäure, das Oxymalonamid (aus Oxymalonsäureäther und Ammoniak) durch Chlorcyan, oder den Oxymalonsäureäther durch Cyanamid in Harnsäure überführen zu können.

Auch hofft Verf. das *Guanidin* durch Einwirkung von Chlorcalcium-Ammoniak auf Harnstoff zu erhalten:

$$\left.\begin{array}{r}\mathrm{COH_2N}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N} + \mathrm{CaCl,H_3N} = \left.\begin{array}{r}\mathrm{CN}\\ \mathrm{NH_4}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N} + \mathrm{CaCl.H_2O}.$$

Er betrachtet nämlich das Guanidin als ein Monamin und zwar als Ammoniak, in welchem ein At. H durch CN, ein zweites H durch H_4N vertreten ist. (*Ber. ch. G. III. 188*; *J. pr. Ch.* [2.] *I. 134.*)

Ueber die Kryptophansäure, die normale freie Säure des Harns,

von

J. L. W. Thudichum.

Um *Kryptophansäure* darzustellen, wird Harn verdampft, mit Kalkmilch behandelt, mit Essigsäure wieder angesäuert und zur Krystallisation concentrirt. Das Extract wird von den Krystallen getrennt und mit viel starkem Alkohol gemischt, wodurch ein schmieriger Niederschlag von kryptophansaurem Kalke fällt, der nach dem Waschen mit Alkohol, entweder als Blei- oder als Kupfersalz gereinigt wird. Dazu wird das rohe Kalksalz in Wasser aufgelöst, und mit einem grossen Ueberschusse einer gesättigten Lösung von Bleizucker gemischt, der Niederschlag (basisches kryptophansaures Blei) abfiltrirt und das Filtrat mit viel starkem Alkohol versetzt, wodurch weisses neutrales kryptophansaures Blei niederfällt; oder die wässrige Lösung des rohen Kalksalzes wird mit einem Ueberschusse von concentrirter Lösung von essigs. Kupfer vermischt, wodurch sich ein unlösliches und ein lösliches neutrales Kupfersalz bilden. Die Lösung des letzteren giebt mit viel absolutem Alkohol vermischt, einen blaugrünen Niederschlag von kryptophansaurem Kupfer. Bei diesem Verfahren bleibt das Urochrom unzersetzt in der alkoholischen Lösung. Die Kryptophansäure ist daher kein Product des Urochroms, was auch aus vielen anderen Thatsachen hervorgeht. Man kann aber auch die K. aus Harn, ohne Anwendung von Wärme gewinnen. Dazu wird frischer Harn mit Bleizuckerlösung (40 C.-C. gesättigte auf jedes Liter Harn) gemischt, das Filtrat mit Bleizucker und etwas Ammoniak versetzt, und der Niederschlag gesammelt, gewaschen, und mit der gerade hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure genau zersetzt, wodurch eine dunkelgelbe Lösung erhalten wird. Diese enthält Urochrom (kenntlich an seinem Absorptionsbande im Blau des Spectrums und seinen Zersetzungsproducten) und Kryptophansäure. Die Lösung wird mit kohlensaurem Baryt und Barytwasser behandelt, filtrirt und mit Alkohol gemischt. Das Urochrom bleibt in Lösung, und das kryptophansaure Barium fällt in weissen Flocken nieder.

Die Kryptophansäure, wie sie aus dem Bleisalze durch Schwefelsäure, aus dem Kupfersalze durch Schwefelwasserstoff abgeschieden wird, ist amorph, gummiartig durchscheinend, löslich in Wasser, weniger in Alkohol, am wenigsten in Aether. Sie giebt Niederschläge mit vielen Salzen, ihre Salze werden indess vollständiger von Metallsalzen gefällt. Am merkwürdigsten unter diesen sind 1) der Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxyd; derselbe ist weiss, voluminös und wird stets als eine Beimischung der Verbindung von Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Harnstoff bei der Harnstoffbestimmung nach Liebig gebildet; diese Analyse bedarf also einer Correction für Kryptophansäure; 2) die Niederschläge mit Uran- und Eisenoxydsalzen, welche stets in den gewöhnlichen volumetrischen Analysen für Phosphorsäure im Harne gebildet werden, und diese Processe von sehr fraglichem Werthe machen. In alkalischen Kupferlösungen bildet die Kryptophansäure beim Kochen Oxydul; diese Reaction erklärt wahrscheinlich viele Angaben über das angebliche Vorkommen von Zucker im Harn einschliesslich dessen, welcher von angeblichem Indican (Schunck) abstammen soll, sowie die Reactionen des Alcaptons (Boedeker). Auch ist es die Kryptophansäure, welche, neben der Harnsäure, das zu Harn gesetzte Jod bindet und die Bestimmung der Harnsäure im Harne durch Titriren mit Jod unmöglich macht. Unreine stark alkalische Lösungen von Kryptophansäure absorbiren Sauerstoff über Quecksilber, ebenso wie aus Luft; die reinen Salze nehmen keinen Sauerstoff auf.

Salze der Kryptophansäure. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, das Natronsalz wird aus seiner wässrigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt. — Kryptophansaures Blei, $\Theta_5H_7PbN\Theta_5$, erhalten wie oben beschrieben, giebt ein Salz mit einem Atom Hydratwasser und ein wasserfreies Salz. Das neutrale Salz darf nur mit Alkohol gewaschen werden; wird es längere Zeit mit Wasser gewaschen, so verliert es ein Drittel seiner Säure und wird basisches Salz: $2(\Theta_{10}H_{14}Pb_2N_2\Theta_{10})Pb\Theta$. — Kryptophansaures Kupfer (mit Alkohol). Viele kryptophansaure Salze verbinden sich mit Alkohol und bilden Alkoholate nach Art der Hydrate. Das Kalk- und Barytsalz verlieren ihren Alkohol in mässiger Wärme, etwa bei 70° C., besonders wenn Wasser zugegen ist. Aber das Kupfersalz hält ihn bei 110° C. zurück, und hat alsdann die Formel $2(\Theta_5H_7\Theta uN\Theta_5) + \Theta_2H_6\Theta$. Wird es feuchter Luft ausgesetzt und dann im Vacuum getrocknet, so wird es in $\Theta_5H_7\Theta uN\Theta_5$ verwandelt, einen sehr dunkelgrünen, sehr beständigen Körper. — Kryptophansaures Magnesium wird dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit gebrannter Magnesia. Von demselben wurden zwei Hydrate erhalten, $\Theta_{10}H_{14}Mg_2N_2\Theta_{10} + 2\,aq$ (bei 125°) und $\Theta_{10}H_{14}Mg_2N_2\Theta_{10} + aq$ bei 140—160° C. Sehr beständiges Salz. — Calciumsalze. Wenn die Säure mit überschüssiger Kalkmilch gekocht

wird, so bildet sich das dreiviertelbasische (drei Aequivalente Calcium enthaltend) $C_{10}H_{13}Ca_3N_2O_{10}$. Wenn dieses Salz in der Luft zur Trockne verdampft wird, so verliert es ein Drittel seines Kalkes als kohlensauren, und hinterlässt das zweibasische Salz, $C_{10}H_{14}CaN_2O_9$, das durch Alkohol gefällt wird. — Bariumsalze. Das vierbasische Salz wird durch Fällen der Lösung des Magnesiumsalzes mit Barytwasser dargestellt; es hat die Formel $C_{10}H_{14}Ba_2N_2O_{10} + aq$; durch Abdampfen an der Luft wird dieses Salz zu dreiviertelbasischem, $C_{10}H_{13}Ba_3N_2O_{10}$. Wird dieses sehr lange mit Wasser gekocht, so verwandelt es sich in das saure Salz, $C_{10}H_{14}BaN_2O_9$. — Kobaltsalze erhält man durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Kobalt; die rothe Lösung gab mit Alkohol einen rosenrothen Niederschlag, $C_{10}H_{14}CoN_2O_9$; die Lösung wurde während des Abdampfens blau, das Salz hatte die Zusammensetzung, $C_{10}H_{12}Co_2N_2O_9$. — Silbersalze. Das zweibasische Bariumsalz liefert mit Silbernitrat das dreibasische Silbersalz, $C_{10}H_{13}Ag_3N_2O_9$; aus vierbasischem Salze erhielt man dieses dreibasische Silbersalz gemischt mit freiem Oxyd.

Ein Theil des Wasserstoffes in der K. kann durch Jod oder Brom substituirt werden; es giebt wenigstens drei gebromte Säuren; eine liefert ein in Wasser unlösliches Bariumsalz; ein anderes Salz ist in Wasser löslich und wird durch Alkohol gefällt; ein drittes ist in Alkohol löslich.

Das Fleisch, das Blut und viele Organe des menschlichen Körpers enthalten Säuren, die viele Eigenschaften mit der Kryptophansäure gemein haben, allein damit nicht identisch sind. Dieselben sind wahrscheinlich physiologische Vorläufer dieser lange verborgenen und scheinbar so schwierig zu behandelnden Substanz. (*J. ch. Soc.* [2] *VIII. 116*; *C.-Bl. med. Wiss. VIII. 195. 209.*)

Einwirkung der Haloide auf die Metallderivate einiger Kohlenstoffverbindungen,

von

N. Bunge.

Die Leichtigkeit, mit welcher einige Kohlenstoffverbindungen des Ammoniaktypus Haloidderivate bilden, führt zu der Voraussetzung, dass in solchen Fällen das Haloid zunächst an mit dem Stickstoffe verbundenen Wasserstoff sitzt und erst später in Folge einer Umlagerung der Elemente in das Kohlenstoffradical eintritt. (Jod z. B. wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Benzol nicht ein, giebt aber mit Anilin leicht Jodanilin, in welchem das Jod im Radical enthalten ist.) Der Verf. hat auf Anregung Baeyer's versucht, den factischen Nachweis eines solchen Vorganges zu liefern und wählte dazu das Succinimid, von dem er sich zuvörderst die Silberverbindung, aus dieser dann das Jodsuccinimid darstellte und schliesslich versuchte, den Eintritt des Jodes in das Radical zu ermöglichen. Der Versuch hat indess nicht das erwartete Resultat gegeben.

Succinimid wurde durch trockene Destillation von bernsteinsaurem Ammoniumoxyd erhalten und durch Krystallisation gereinigt. Es schmilzt, wie Erlenmayer angegeben, ungefähr bei 125° und lässt sich in schönen Krystallen erhalten, wenn man es in sorgfältig getrocknetem Aceton löst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdampfen lässt. Die Krystalle sind luftbeständig und bleiben auch bei 110° noch durchsichtig. Die Krystalle wurden von Dr. Groth gemessen, sie sind rhombisch (Axenverhältniss $a:b:c = 0{,}788:1:1{,}3655$) und zwar entweder Rhombenoktaëder durch die Basis abgestumpft und die horizontalen Combinationskanten noch durch zwei andere flache rhombische Pyramiden ersetzt, oder tafelartig. Hieraus stellte man das Silbersuccinimid dar, indem man es mit einem kleinen Ueberschusse von frisch gefälltem Silberoxyd und einer hinlänglichen Menge Wasser kochte, worauf dann aus der heiss filtrirten Flüssigkeit das Silbersuccinimid auskrystallisirte. Durch Einwirken von Jod in alkohol- und wasserfreiem Aether oder viel besser in möglichst reinem und trockenem Aceton wird das Silber abgeschieden und Jodsuccinimid in Krystallen erhalten, welche von Dr. Groth gemessen, dem quadratischen Systeme angehören (Axenverhältniss $a:c = 1:0{,}8733$). Dies zersetzt sich schon bei 100°, indem es gelb wird, verwandelt sich bei 130° in eine braune Flüssigkeit und sublimirt Jod (gef. 56,25: ber. 56,44 J); es löst sich sehr leicht in Aceton und Wasser, schwerer in Alkohol, schwer in Aether. Behandelt man die wässrige Lösung mit Schwefelwasserstoff, so entsteht Jodwasserstoff und Succinimid; kocht man sie mit Silberoxyd, so erhält man die Silberverbindung des Succinimides und Jodsilber (gewiss auch $JAgO_3$). Hiernach steht es ausser Zweifel, dass die erhaltene Substanz Jodsuccinimid

ist, dass das Jod in derselben an Stickstoff gebunden ist, und dass folglich keine Umlagerung des Jodes stattgefunden hat.

Verf. hoffte eine solche Umlagerung zu erreichen, wenn man das Jod durch ein anderes Radical ersetzte und versuchte die Einwirkung des salpetrigsauren Silberoxyds auf Jodsuccinimid; indess gelang eine solche Substitution nicht. In Aceton gelöstes Jodsuccinimid wurde mit überschüssigem reinen fein zerriebenen salpetrigsauren Silberoxyd versetzt. Es fand zwar eine Reaction statt, allein als man die filtrirte Lösung abdampfte und den Rückstand mit Aether versetzte, fand man einen Körper von der Zusammensetzung des Succinimids (gef. 48,46 Є, 5,34 H, 14,18 N; ber. 48,48 Є, 4,05 H, 14,14 N); sehr leicht löslich in Wasser, Schmelzpunkt 125°.

Auch die Versuche, das mit dem Stickstoffe verbundene Wasserstoffatom durch Cyan zu ersetzen, gelangen nicht, da Cyansilber und Jodsuccinimid nicht aufeinander einwirken; Jodcyan in ätherischer Lösung wirkt zwar auf Silbersuccinimid, aber es bildet sich dabei Jodsuccinimid und Cyansilber.

Erfolglos waren die Versuche mit Form- und Acetanilid. Formanilid wurde durch Digestion von Ameisensäure und Anilin, sowie auch durch Destillation von ameisensaurem Ammoniumoxyd und Anilin erhalten. In beiden Fällen erhält man eine dicke Flüssigkeit, zwischen 175 und 180° siedend, welche durch concentrirte Natronlauge in das von HOFMANN erhaltene Natriumformanilid umgewandelt wird. Natriumacetanilid erhielt man durch Einwirkung von Natrium auf eine heisse Lösung des Acetanilids in Xylol als schwach krystallinisches Pulver. — Jod in wasser- und alkoholfreiem Aether wirkt auf keine der beiden getrockneten Natriumverbindungen ein; ebensowenig gelang es, Silberderivate des Form- und Acetanilids zu erhalten.

Zur Erörterung der Eingangs aufgeworfenen Frage wurden nun noch Versuche nach anderer Richtung hin ausgeführt. Verf. studirte nämlich die Einwirkung der Haloide auf einige Silbersalze, konnte indess auch hierbei das erwartete Resultat nicht erhalten. Folgendes sind einige gelegentlich dieses Versuchs beobachtete Thatsachen: 1) Bei Einwirkung von Bromdämpfen auf trockenes benzoësaures Silberoxyd bildet sich keine reine Benzoësäure, sondern ein Gemisch von dieser mit Brombenzoësäure und einem harzigen Körper. Die Brombenzoësäure ist mit der durch Einwirkung von Brom auf freie Benzoësäure erhaltenen, gewiss identisch; (sie wurde nach Trennung von dem harzigen Körper als weisser krystallinischer bei 147—149° schmelzender Körper erhalten mit 38,5 Br [ber. 39,3 Br]). 2) Bromdämpfe wirken auf oxalsaures Silber und geben Kohlensäure und Bromsilber: $Є_2Ag_2Ө_4 + Br_2 = 2ЄӨ_2 + 2AgBr$. 3) Bromdämpfe auf bernsteinsaures Silberoxyd wirkend geben, wie schon KEKULÉ beobachtete, hauptsächlich die Bernsteinsäure; ausserdem enthält das Product auch noch Bromverbindungen und riecht stark nach Buttersäure und Chloroform oder Aethylenbromid. Lässt man das Brom bei hoher Temperatur auf trockenes bernsteinsaures Silberoxyd einwirken, so erhält man ein Sublimat schöner, federartig gruppirter Nadeln von Bernsteinsäureanhydrid. — Chlor und Jod wirken ähnlich wie Brom. *(Ann. Chem. Pharm. VII. Suppl.-B. 117.)*

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinchlorid, von K. BIRNBAUM. Als vor einigen Jahren P. SCHOTTLÄNDER auf des Verf.'s Veranlassung, um das Platinhyposulphit zu studiren, auf Platinsalmiak schweflige Säure einwirken liess, erhielt er neben Ammoniumplatinchlorür gelbe Krystalle, welche Platin, schweflige Säure, Chlor und Ammonium enthielten *(C.-Bl. 1867. 223)*. Diese Verbindung ist jetzt vom Verf. genauer untersucht worden. Er trug in concentrirte, wässrige, schweflige Säure, welche auf dem Wasserbade erwärmt wurde, Platinsalmiak so lange ein, dass zuletzt noch ein geringer Ueberschuss von schwefliger Säure vorhanden war. Die gelbe Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, dann wieder mit einem kleinen Ueberschusse von schwefliger Säure versetzt und nun über Schwefelsäure und Aetzkalk verdunstet, gab zuerst rothe Nadeln von der Zusammensetzung $(NH_4)_2PtCl_4$, und nachher die oben erwähnten gelben Nadeln. Diese durch Umkrystallisiren gereinigt und bei 100° getrocknet ergaben bei der Analyse 46,26—46,60—46,60—46,26 Pt, 25,15—25,42 Cl, 19,12—19,05 $SӨ_3$ und 8,6 NH_4. (SCHOTTLÄNDER fand bei seinen früheren Analysen 47,28—46,52 Pt und 25,54 Cl.) Hieraus ergiebt sich ein Atomverhältniss von 1 Pt : 3 Cl : 1 $SӨ_3$: 2 NH_4. Da Pt (zweiwerthig gedacht) und 2 NH_4 zusammen vier Verwandtschaftseinheiten haben, und drei davon durch Chlor gesättigt werden, so muss die vierte durch schweflige Säure neutralisirt sein, und dies ist nur dann möglich, wenn in der Verbindung der einwerthige Rest $HSӨ_3$ enthalten ist. In der That hat sich gezeigt, dass ein noch durch Metalle vertretbares Atom Wasserstoff darin enthalten ist, dass dem Salze also die empirische Formel $PtCl_3(NH_4)_2H(SӨ_3)$ zukommt (ber. 46,90 Pt, 25,30 Cl, 8,55 NH_4, 19,00 $SӨ_3$).

Ueber die Art, wie die Atome in der Verbindung gruppirt sind, giebt der Umstand Aufschluss,

dass dieselbe mit Ammoniak behandelt, das Sulphid einer Platinbase giebt, und dass somit das Platin z. Th. an den einwerthigen Rest $HS\Theta_3$ gebunden war (denn wenn in dem Salze das Platin als $PtCl_2$ vorhanden wäre, so würde es mit Ammoniak das grüne Magnus'sche Salz, oder doch wenigstens das Chlorid eines Platinammoniums liefern). Somit ist die rationelle Formel $\left(Pt\begin{cases}Cl\\ HS\Theta_3\end{cases} + 2\,NH_4Cl\right)$; demnach ist die Verbindung als ein Doppelsalz anzusehen, in welchem Chlorammonium mit einem Molekül verbunden ist, das die Eigenschaften einer einbasischen Säure besitzt. Letzteres könnte passend *chlorplatinschweflige Säure* genannt werden. Das Platinsalz derselben erhält man leicht, wenn man die saure Lösung der gelben Nadeln mit Kaliumcarbonat neutralisirt. Die Lösung liefert dann prachtvoll ausgebildete, rhombische, gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $Pt\begin{cases}Cl\\ KS\Theta_3\end{cases} + 2\,NH_4Cl$ (gef. 42,4 Pt, 8,8 K; ber. 42,99 Pt, 8,54 K).

Wenn man auf die ursprünglichen gelben Nadeln Ammoniumhydrat einwirken lässt, so erhält man einen krystallinischen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung $(NH_3)_4PtS\Theta_3$ (gef. 57,30—57,16—57,2 Pt und 23,4—23,5 $S\Theta_3$; ber. 57,15 Pt, 23,16 $S\Theta_3$). Die Entstehung desselben erfolgt nach der Gleichung:

$$\left(Pt\begin{cases}Cl\\ HS\Theta_3\end{cases} + 2\,NH_4Cl\right) + 5\,NH_3 = (NH_3)_4PtS\Theta_3 + 3\,NH_4Cl.$$

Man kann die Verbindung als das Sulphit der Reiset'schen Base auffassen.

Die ursprüngliche gelbe Verbindung kann man auch direct aus Ammoniumplatinchlorür erhalten, wenn man die rothen Krystalle desselben in schwefliger Säure auflöst und über Schwefelsäure und Kalk verdunsten lässt (gef. 46,6 Pt) und dieser Weg ist sogar vorzuziehen, da man hier nicht die störende Einwirkung von Schwefelsäure zu befürchten hat, die sich immer bilden muss, wenn man von Platinsalmiak ausgeht. Bei diesem Vorgange wird also einfach 1 At. Chlor durch den einwerthigen Rest $HS\Theta_3$ der schwefligen Säure substituirt. Eine analoge Substitution erfolgt, auch wenn man nicht freie schweflige Säure, sondern ein Sulphit anwendet. Bei der Behandlung von Ammoniumplatinchlorür mit einer concentrirten Auflösung von neutralem Ammoniumsulphit erhielt man nämlich nach dem Abdunsten über Schwefelsäure schwach gelblich gefärbte Krystalle von der Zusammensetzung $\left(Pt\begin{cases}Cl\\ NH_4S\Theta_3\end{cases} + (NH_4)_2S\Theta_3 + 3\,H_2\Theta\right)$ (gef. 39,2—39,2 Pt, 7,1 Cl, 31,9 $S\Theta_3$; 11,0 NH, 10,4 $H_2\Theta$; ber. 39,35 Pt, 7,10 Cl, 31,98 $S\Theta_3$, 10,97 NH_4, 10,78 $H_2\Theta$). Diese Verbindung ist demnach als ein Doppelsalz von *chlorplatinschwefligsaurem Ammonium* mit *Ammoniumsulphit* aufzufassen.

Endlich erhält man auch analoge Verbindungen, wenn man nicht vom Platinsalmiak, sondern vom Kaliumplatinchlorid ausgeht. Dies gab, ähnlich behandelt, schöne orangegelbe Krystalle von der Formel $\left(Pt\begin{cases}Cl\\ KS\Theta_3\end{cases} + 2\,KCl\right)$ (gef. 39,09 Pt, 15,90 $S\Theta_3$, 21,5 Cl; ber. 39,37 Pt, 15,95 $S\Theta_3$, 21,24 Cl).

Die Lösungen der chlorplatinschwefligsauren Salze werden durch Chlorbarium und Chlorstrontium nicht gefällt; Bleiacetat erzeugt einen hellgelben Niederschlag, der alles Platin enthält. Der Verf. will versuchen mit Benutzung dieser Salze die Säure selbst zu isoliren.

Auch beide Atome Chlor können in dem Platinchlorür durch einwerthige Reste der Sulphite vertreten werden; z. B. wenn man das Ammoniumplatinchlorür mit saurem Ammoniumsulphit behandelt. Man erhält prachtvoll ausgebildete farblose Nadeln, welche Krystallwasser enthalten und dasselbe erst bei 100° abgeben; zwischen 100 und 150° entweicht die Hälfte der schwefligen Säure als $H_2S\Theta_3$. Die Formel der Verbindung ist: $\left(Pt\begin{cases}HS\Theta_3\\ HS\Theta_3\end{cases} + 2NH_4Cl\right) + 2\,H_2\Theta$ (gef. 40,6—40,7 Pt, 33,2—33,7 $S\Theta_3$, 14,7 Cl, 3,53 $H_2\Theta$; ber. 40,75 Pt, 33,03 $S\Theta_3$, 14,67 Cl, 3,71 $H_2\Theta$) und die Entstehung derselben:

$$(PtCl_2 + 2\,NH_4Cl) + 2\,NH_4, HS\Theta_3 = 2\,NH_4Cl + [Pt(HS\Theta_3)_2 + 2\,NH_4Cl].$$

Ob in dieser Verbindung wirklich 2 Atome H durch Metalle vertretbar sind, hat der Verf. noch nicht untersucht; er setzt diese Untersuchungen fort und wird sie namentlich auch auf das Iridium ausdehnen. *(Ann. Chem. Pharm. CLII. 137.)*

Ueber Substitutionsderivate der Cuminsäure und über Oxycuminsäure; von Czumpelik. Auf Veranlassung von Kekulé hat der Verf. die Substitutionsproducte der Cuminsäure, $\Theta_6H_4\begin{cases}\Theta_3H_7\\ \Theta\Theta\Theta H\end{cases}$ in der Art studirt dass er zunächst versuchte, die Seitenkette zu halogenisiren: $\Theta_6H_4\begin{cases}\Theta_3H_6Cl\\ \Theta\Theta\Theta H\end{cases}$, und dann durch Substitution des Halogens durch Hydroxyl zu einer Säure zu gelangen, die in ihren Seitenketten halb Alkohol und halb Säure, und demnach von der Constitution $\Theta_6H_4\begin{cases}\Theta_3H_6\Theta H\\ \Theta\Theta\Theta H\end{cases}$ ist. — Schon A. Naquet und Louguinine haben durch Einwirken von Brom und

cuminsaurem Silber, Behandlung des Productes mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung Bromcuminsäure, $Є_{10}H_{11}BrΘ_2$, erhalten *(C.-Bl. 1866. 799.)*. Indess war es ihnen nicht gelungen, durch Substitution von Hydroxyl für Brom Oxycuminsäure darzustellen. Der Verf. versuchte zuerst die Chlorirung der Cuminsäure in ihrem Alkoholreste zu bewirken. Er verwandelte zu diesem Zwecke Cuminsäure durch Phosphorpentachlorid in das entsprechende Säurechlorid und leitete in dieses bei 260° Chlorgas ein. Die Reaction erfolgte unter Abscheidung von viel Chlorwasserstoff. Sie ist indess tief eingreifend, da die Flüssigkeit sehr geschwärzt und verdickt wird. Ein zweiter Versuch bei einer Temperatur von 160° verlief besser, und man konnte durch fractionirte Destillation mehr Portionen des gechlorten Chlorids trennen. Der Versuch zeigte jedoch, dass das Chlor sowohl in den Benzolkern als auch in die Nebenkette eingedrungen war, und es wurden diese Producte vor der Hand nicht weiter untersucht.

Besser waren die Resultate bei der Anwendung von Brom. Als er solches auf Cuminsäure bei 120—130° in gewogenen Mengen einwirken liess, oder, wie es später geschah, in geschmolzene Cuminsäure aus einem Tropfgefäss direct Brom in kleinen Portionen zufügte, verlief die Reaction in beiden Fällen unter Ausscheidung von Bromwasserstoffsäure glatt. Die bromirte Säure wurde in Alkohol gelöst, durch Wasser fractionirt gefällt, bis die sich abscheidenden Flocken weiss niederfielen, hierauf filtrirt und der in der Flüssigkeit noch aufgelöste Theil durch Wasser vollkommen ausgefällt, gewaschen und aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt. Die Prüfung auf die Stellung des Broms in diesem gebromten Producte ergab, dass dasselbe der Hauptmasse nach in dem Propylreste der Cuminsäure, ein Theil jedoch auch in dem Kerne sich befindet, und es wurde demnach die bromirte Säure mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Das Kalisalz wurde mit Wasser verdünnt, mit Chlorwasserstoff zersetzt, die Säure filtrirt und ausgewaschen, hierauf mit Barytwasser zusammengebracht und zum Sieden erhitzt, wobei ein schwer löslicher Niederschlag entstand, während ein Theil der Säure als Baryt in Lösung überging. Die Lösung wurde filtrirt, dann Kohlensäure zur Abscheidung des überschüssigen Barytes eingeleitet, wiederholt filtrirt, zum Sieden erhitzt, um das etwa entstandene saure kohlensaure Barium zu zersetzen und endlich der Krystallisation überlassen, wo das Barytsalz bei langsamem Verdunsten in sehr schönen sternförmig gruppirten Warzen anschiesst. Die daraus abgeschiedene Säure, sowie überhaupt die durch Behandlung mit Baryt in Lösung gegangene Säure ist bromfrei. Die Analyse ergab $Є_{10}H_{11}BaΘ_3$ (gef. 27,71—27,84—27,80 Ba; ber. 27,74 Ba). Die aus der Barytlösung abgeschiedene Säure der Elementaranalyse unterworfen gab $Є_{10}H_{12}Θ_3$ (gef. 67,84 Є, 65,3 H; ber. 66,86 Є, 6,66 H). Obwohl sich nach der Analyse der Kohlenstoffgehalt der Säure etwas zu hoch, der Wasserstoffgehalt etwas zu niedrig stellt, und ausser dem krystallisirten Barytsalze, welches bei der Barytbestimmung so scharfe Resultate geliefert hätte, die Säure nicht mehr der Elementaranalyse unterworfen werden konnte, so ist nach dem Verf. dennoch erwiesen, dass bei der von ihm durchgeführten Bromirung ein Theil der Cuminsäure die Substitution in der gehofften Weise, nämlich in der Seitenkette erleidet: $Є_6H_4\left\{\begin{matrix}Є_3H_7\\ ЄΘΘH\end{matrix}\right. + Br_2 = Є_6H_4\left\{\begin{matrix}Є_3H_6Br\\ ЄΘΘH\end{matrix}\right. + BrH$ und bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung das Brom gegen Hydroxyl vertauscht und so in Oxycuminsäure übergeht:

$$Є_6H_4\left\{\begin{matrix}Є_3H_6Br\\ ЄΘΘH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}Θ = Є_6H_4\left\{\begin{matrix}Є_3H_6,ΘH\\ ЄΘΘH\end{matrix}\right. + BrK,$$

während ein Theil das Brom in seine Hauptkette aufnimmt und so wahrscheinlich die von A. Naquet und W. Louguinine dargestellte Bromcuminsäure $Є_6H_3Br\left\{\begin{matrix}Є_3H_7\\ ЄΘΘH\end{matrix}\right.$ bildet.

Ueber den Erfolg weiterer Arbeiten, namentlich über die Trennung beider Bromsubstitutionsproducte der Cuminsäure wird der Verf. später berichten. *(Wiener Sitzungsber. LX. 477.)*

Ein neues Schiesspulver stellt Brugère aus 54 Th. pikrinsaurem Ammoniak und 46 Th. Salpeter dar. Bei der Explosion dieser Mischung verbrennt aller Kohlenstoff und der Rückstand besteht nur aus kohlensaurem Kali:

$$C_{12}H_2(NO_4)_3NH_4O_2 + 2(KO,NO_5) = 10CO_2 + 6N + 6H + 2KO,CO_2.$$

Nach dieser Gleichung müssten 100 Gr. des Pulvers beim Verbrennen 38,46 Gr. kohlensaures Kali und 69,14 Gr. gasförmige Producte geben, welche bei 0° und normalem Barometerstand ein Vol. von 52,05 Liter betragen. Allein der Verf. hat gefunden, dass die entwickelte Gasmenge nur 48 Liter ausmacht. 100 Gr. gewöhnliches Schiesspulver geben nach Bunsen und Schischkoff bei der Verbrennung 68,06 Gr. festen Rückstand und 31,38 Gr. gasförmige Producte, welche bei 0° und normalem Barometerstand 19,94° Liter betragen. Demnach ist die explosive Wirkung des neuen Pulvers 2,5 Mal so gross. Das Schiesspulver des Verf.'s entzündet sich mit Detonation durch die Berührung mit einem brennenden Körper; aber es explodirt nicht durch Stoss. Vorsichtig bis auf 150° erhitzt, erleidet es anscheinend gar keine Veränderung, dann färbt es sich orangeroth. Bei 190° entweicht pikrinsaures Ammoniak in Form gelber Dämpfe, welche in dem Maasse als die Temperatur steigt, dicker werden; bei 300° schmilzt der Salpeter und bei 310° tritt Explosion ein. Wenn man die Temperatur zwischen 200 und 250° erhält, so kann man durch Verflüchtigung alles pikrinsaure Ammoniak entfernen.

Nach den Versuchen, welche der Verf. bis jetzt mit seinem Schiesspulver angestellt hat, schreibt er demselben folgende Vorzüge zu: 1) Es ist homogener und in Folge dessen sind seine Wirkungen gleichmässiger. In der That besteht es nur aus zwei Körpern, welche leicht krystallisiren und im Zustande der grössten Reinheit erhalten werden können. 2) Es ist weniger hygroskopisch. 3) Bei gleichem Gewicht ist seine Wirkung viel beträchtlicher. 4) Der feste Rückstand ist geringer und besteht nur aus kohlensaurem Kali, welches ohne Einwirkung auf Metalle ist. 5) Es entwickelt sich nur sehr wenig Rauch ohne allen Geruch.

Eine Mischung von 25 Gr. pikrinsaurem Ammoniak, 67 Gr. salpetersaurem Baryt und 8 Gr. Schwefel giebt ein Pulver, welches sehr langsam aber mit höchst lebhafter, schön grün gefärbter Flamme abbrennt. Dasselbe könnte vielleicht als bengalisches Feuer dienen; es giebt wenig Rauch und brennt ohne Geruch. *(Compt. rend. LXIX. 716.)*

Ueber die Zersetzung des Schwefelwasserstoffes hat A. Vogel durch L. Raab Versuche der Art anstellen lassen, dass solches Wasser vom 15. October bis 18. November aufbewahrt und zu Anfang, dann am 3. November und schliesslich am 18. November wieder auf seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff untersucht wurde. Die Aufbewahrungsarten waren: 1) mit Kork verschlossen in aufrechter Lage a. am Fenster, b. im Dunkeln; 2) ohne Verschluss; 3) unter einer Paraffindecke; 4) mit Kork verschlossen in umgekehrter Lage in Wasser tauchend, a. am Fenster, b. im Dunkeln. Am Wenigsten hatte sich der Gehalt unter No. 4*b* vermindert (etwa um $^1/_6$); dann steigend bei 4*a*, 1*b*, 1*a* und fast ganz zersetzt war 2. Bei Versuch 3 fand man am 3. November bereits eine Verminderung um etwa $^1/_6$. Der Versuch 3 am 18. November wurde nicht ausgeführt. Die beste Aufbewahrungsmethode ist hiernach im Dunkeln mit Korkverschluss und unter Wasser getaucht, jedoch auch hierbei wird die Zersetzung nicht vollkommen verhütet. *(Neues Repert. f. Pharm. XIX. 10.)*

Ueber die optische Milchprobe, von Heeren. Die optische Milchprobe von Vogel *(C.-Bl. 1863. 671)*, bei welcher der Fettgehalt der Milch ermittelt wird durch Bestimmung des Durchsichtigkeitsgrades der Milch, muss einen geringeren Gehalt ergeben, wenn die Butterkügelchen gross, als wenn sie klein sind. Frisch gemolkene Milch, in welcher durch Extrahiren mit Aether 3,160 p. c. Fett gefunden wurden, ergab mit der optischen Probe 3,14 p. c. Nachdem sie abgerahmt worden war, gab sie nach der optischen Probe 1,28 p. c. Fett, während sie in Wirklichkeit nur 0,701 p. c. enthielt; eine zweite Portion derselben Milch, die ebenso lange gestanden hatte, wie die abgerahmte, wurde durch sanfte Bewegungen wieder gemischt und durch Zusatz von Wasser auf den Eettgehalt der abgerahmten Milch (0,701 p. c.) gebracht, und zeigte dann bei der optischen Prüfung einen Fettgehalt von nur 0,690 p. c. Diese Erfahrungen bestätigen also die oben gemachte Voraussetzung. Die Milch, welche zu diesen Bestimmungen gedient hatte, war in Verf.'s Gegenwart gemolken worden. Mit gekaufter (theilweise abgerahmter) Milch ergab sich folgender Fettgehalt nach der chemischen (ch) und optischen (o) Probe

Frisch		Abgerahmt		Ungerahmt, verdünnt
ch	o	ch	o	o
5,018	5,61	1,670	2,8	1,88
4,225	5,00	0,225	1,0	—
2,312	3,2	0,850	1,66	1,19

Da die chemische Bestimmung des Fettgehaltes ungerahmter Milch mit der optischen übereinstimmt, glaubt Verf., aus einer Bestimmung des Fettes nach beiden Methoden ermitteln zu können, wie viel Rahm von gekaufter Milch abgenommen sei. *(Hann. Mitth. 1869. 156.)*

Darstellung des Strontiums nach Benno Franz. Man stellt zunächst Strontiumamalgam dar, indem man Natriumamalgam mit gesättigter Chlorstrontiumlösung bis 90° erhitzt. Das gut ausgewaschene und getrocknete Amalgam, welches an der Luft bei weitem unbeständiger als das Amalgam des Bariums und Natriums ist, wird im Wasserstoffstrome geglüht, wozu man sich zweckmässiger Weise eines Rose'schen Reductionstiegels bedienen kann. Zur Darstellung des Natriumamalgams nimmt man auf 1 Kilogr. Quecksilber nicht mehr als höchstens 250 Gr. Natrium, da ein Ueberschuss nach des Verf.'s vielseitiger Erfahrung unzweckmässig ist, weil er einfach unter lebhafter Feuererscheinung in der Chlorstrontiumlösung verbrennt. — Das auf diese Methode erhaltene Strontium ist schwach gelblich, dem Barium ähnlich und lässt sich ziemlich leicht zu dünnen Blättchen ausschlagen. Es oxydirt sich an der Luft ungemein rasch und leicht, erhitzt sich in der Hand gehalten schon nach wenig Augenblicken bedeutend und verbrennt an der Luft erhitzt mit intensivem Lichte und merkwürdigem Funkensprühen. Es schmilzt bei mässiger Rothgluth und ist selbst bei heller Rothgluth noch nicht flüchtig. Spec. Gew. 2,4. *(Journ. prakt. Chem. CVII. 253.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 20. **Chemisches Central-Blatt.** 18. Mai 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

G. A. Hirn hat die Versuche über die Wärmecapacität des Wassers in der Nähe des Maximums seiner Dichtigkeit nach der von Pfaundler und Platter befolgten (Mischungs-) Methode wiederholt und Werthe gefunden, die von denen von Pf. und P. abweichen, aber mit denen von Jamin und Amaury *(C.-Bl. 1870. 251)*, sowie von Regnault übereinstimmen. H. giebt somit den Versuch einer Erklärung dieser Abweichungen auf (vergl. *C.-Bl. 1870. 241*). H. hat ferner einige Fehler in seiner Methode aufgefunden und sie beseitigt. *(C. r. LXX. 831.)* — Nach vorläufiger Mittheilung hat H. Ste-Claire Deville die *Intensität einiger chemischen Vorgänge*, z. B. die Zersetzung des Wasserdampfs durch Eisen, gemessen und in einigen wichtigen Punkten Beziehungen zu den mechanischen Vorgängen der Condensation und Verdampfung aufgefunden. *(C. r. LXX. 834.)* — * Mendelejeff, D, Ueber die Berechnung der spec. Wärme chem. Verbindungen. *(Ztschr. f. Ch.* [2.] *VI. 200.)* — *Andrews, Th., Ueber die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustands der Materie *(J. ch. Soc.* [2] *VIII. 74.)* — * Gladstone, J. H., Refractions-Aequivalente. *(A. a. O 101.)* — John Hunter zeigt, dass bei der *Absorption gemischter Dämpfe* durch Kohle nicht blos die Absorptionsfähigkeit der Kohle für die einzelnen Gase in Betracht kommt, sondern auch die Löslichkeit des von der Kohle weniger leicht absorbirbaren Gases in dem leichter absorbirbaren. So wurde Ammoniak in Gegenwart von Wasser bei 100° in ausserordentlich viel grösserer Menge absorbirt, als für sich; 1 Vol. Kohle absorbirte unter 706,2 Mmtr. Druck bei Gegenwart von Wasser 313,6 Vol. Ammoniakgas. *(J. ch. Soc.* [2.] *VIII. 73.)* — G. Krebs giebt eine Erklärung von der *Beschleunigung der Sauerstoffentwickelung aus chlorsaurem Kali bei Gegenwart von Braunstein* (oder Eisenoxyd). Die Temperatur unschmelzbarer Körper steigt beim Erhitzen ziemlich schnell, da feste Körper im Vergleiche mit flüssigen meist eine geringe spec. Wärme haben, bessere Leiter sind und ein grösseres Absorptionsvermögen besitzen; schmelzbare Körper dagegen, deren Schmelzpunkt nicht oder nicht merklich höher liegt als die Zersetzungstemperatur, erfordern viel Wärme, bis sie geschmolzen sind und durch das geringe Absorptionsvermögen geht alsdann auch die Zersetzung nur langsam vor sich. In einem Gemenge von Braunstein und chlorsaurem Kali wird nun der Braunstein als fester Körper schneller heiss und nimmt die zugeführte Wärme leicht auf, giebt sie aber schnell an das chlorsaure Kali ab. Schüttet man heisses Eisenoxyd in geschmolzenes chlorsaures Kali, so tritt eine stürmische Gasentwickelung ein. Wie Braunstein und Eisenoxyd werden auch alle anderen unschmelzbaren und sich mit chlorsaurem Kali nicht zersetzenden Körper (Zinkoxyd, Zinnoxyd, gebrannter Gyps) wirken. *(Ztschr. f. Ch.* [2.] *VI. 243.)* —

* A. ENGELHARDT und LATSCHINOFF entwickeln ihre Ansicht über den *Einfluss* substituirender Elemente und Gruppen, namentlich *der Nitrogruppe, auf den chemischen Charakter der Verbindungen* und leiten hierfür neue Belege aus den Eigenschaften der Nitrophenole und Nitrobenzole ab. *(A. a. O. 225.)*

Der Jodwasserstoff und Chlorwasserstoff verhalten sich nach E. REBOUL gegen Bromäthylen und Brompropylen ähnlich wie der Bromwasserstoff *(C-Bl. 1870. 171).* Bei + 4° gesättigte Jodwasserstoffsäure verbindet sich in der Kälte mit Bromäthylen in 6—7 Tagen fast vollständig; die untere Schicht besteht fast blos aus *Jodwasserstoff-Bromäthylen*, C_2H_3Br, HJ, und enthält nur noch etwas Bromäthylen; flüssig, von 2,50 Dichte bei + 1°, Siedepunkt 141—142° unter 735 Mmtr.; alkoholische Kalilösung oder Natronäthylat zerlegt es in Jodwasserstoff und Bromäthylen. Bei 100° erhält man ein Gemisch von Jodwasserstoff-Bromäthylen und *Aethylenjodobromür* zu ungefähr gleichen Theilen; das Jodobromür, C_2H_4BrJ, besitzt bei + 1° eine Dichte von 2,70 und siedet bei 160° nicht ohne theilweise Jod abzuscheiden. Mit 1/3 Vol. Wasser verdünnte Jodwasserstoffsäure bewirkt bei 100° dasselbe, nur langsamer. *Jodwasserstoff-Brompropylen*, C_3H_5Br,HJ, entsteht wie sein Homologes, in der Kälte, nur langsamer. Dichte 2,20 bei 11°, siedet bei 148° unter schwacher Zersetzung; Kali zerlegt es wie das Homologe. — Bei 0° gesättigte Salzsäure wirkt in der Kälte nicht oder nur äusserst langsam auf Brompropylen; bei 48stündigem Erhitzen auf 100° wird ein Theil des Bromäthylens, durch conc. wie durch verdünntere Säure, in *Chlorwasserstoff-Bromäthylen*, C_2H_3Br,HCl, verwandelt; farblose Flüssigkeit von 1,61 Dichte bei 14°, Siedep. 81—83°; alkoholische Kali- oder Natronlösung zerlegt es in Bromwasserstoff und Chloräthylen. Brompropylen giebt mit conc oder weniger starker Salzsäure bei 100° gleichfalls nur ein Product, merkwürdiger Weise aber *Propylenchlorobromür;* flüssig. Dichte bei 16° 1,62, siedet unzersetzt bei 112—113°. (Das Chlorwasserstoff-Brompropylen müsste etwa 30° tiefer sieden als das Bromwasserstoff-Brompopylen, also bei 92°, und etwa 12° höher, als sein Homologes aus der Aethylenreihe, also bei 93°). Bromäthylen und Brompropylen können sich also mit den Wasserstoffsäuren unter sehr ähnlichen Verhältnissen zu isomeren Verbindungen vereinigen; beim Bromwasserstoffe ist das Verhältniss abhängig von der Concentration, beim Jodwasserstoffe von der Temperatur. *(C. r. LXX. 853.)*

A. SAYTZEFF theilt mit, da s die Bildung von *Triäthylsulphin* aus Zweifach-Schwefeläthyl und Jodäthyl *(C.-Bl. 1870. 177)* schon von C. BENDER (Diss., Tübingen 1866) beschrieben worden ist. *(Ztschr. f. Ch. [2]. VI. 256.)*

A BUTLEROW hat, wie MORKOWNIKOFF *(C.-Bl. 1870. 18)*, den Isobutylalkohol (Siedep. 105—110°) in *Trimethylcarbinol* übergeführt. Das aus dem Isobutylalkohol bereitete Jodür siedete bei 115—120°. Das aus dem Butylen dargestellte tertiäre Jodür wurde sofort in den Alkohol übergeführt, der nach dem Trocknen über Pottasche vollständig erstarrte. Nimmt man in den ungesättigten Derivaten vom Typus C_nH_{2n} doppelt gebundenen Kohlenstoff an, so kann aus Isobutylalkohol nur ein *Butylen*, $C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\CH_2\end{matrix}\right.$, entstehen, und nur aus einem solchen Butylen kann durch Anlagerung von H_2O tertiärer Butylalkohol entstehen; aus Isobutylalkohol dargestelltes Butylen siedete bei — 6°, das Butylen aus Trimethylcarbinol bei — 7° bis 8°. Andere Methoden zur Umwandlung des secundären in den tertiären Butylalkohol führten zu keinem günstigen Resultate. Mit Schwefelsäure lässt sich aus Isobutylalkohol nicht viel Butylen gewinnen; Chlor-Isobutyl giebt mit alkoholischer Kalilösung fast gar kein Butylen, ebenso wenig mit Chlorzink. Dagegen entsteht Trimethylcarbinol aus Isobutylen und verdünnter Schwefelsäure (1 Th. H_2O und 5 Th. H_2SO_4); mit zu starker Schwefelsäure geht fast alles Butylen in ein in Wasser unlösliches Oel über. Bleioxyd wirkt leicht auf Jodwasserstoff-Isobutylen unter Bildung von Jodblei ein, so dass sich die Anwendung von Silberoxyd wohl umgehen lässt. Verf. hat auch das nach KOLBE bei der Elektrolyse der Valeriansäure entstehende Butylen untersucht; die Jodwasserstoffverbindung desselben zeigte keinen constanten Siedepunkt, wurde aber durch Silberoxyd in Trimethylcarbinol übergeführt, was mit der Constitution des Amylalkohols, der Valeriansäure und des Isobutylalkohols übereinstimmt. Bekanntlich erhielt ERLENMEYER aus Isobutylalkohol dieselbe Valeriansäure, welche bei der Oxydation des Amylalkohols entsteht. *(Ztschr. f. Ch. [2] VI. 236.)* — Mittels Schwefelsäure hat BUTLEROW das Trimethylcarbinol aus Jodisobutyl dargestellt; das Chlorisobutyl und das Bromisobutyl eignen sich nicht dazu. Das Jodisobutyl wurde erhalten durch Einleiten von Jodwasserstoff in siedenden Butylalkohol (bei gewöhnlicher Temperatur wird fast gar kein Jodür gebildet), die Ausbeute ist fast die theoretische; durch Digestion desselben (2 Th.) mit (4 Th.) alkoholischer Kalilösung (1:3 Alkohol von 90 p. c) und (1 Th.) festem Kalihydrat wurde es fast vollständig in Butylen übergeführt, dieses unter guter Abkühlung von Schwefelsäure ($3H_2SO_4$ auf 1 H_2O) absorbiren gelassen und die mit Butylen gesättigte Säure nach vorsichtigem Verdünnen mit Wasser destillirt *(a. a. O. 237.)* — Aus diesem Trimethylcarbinol hat BUTLEROW eine *Valeriansäure* von der Formel $\begin{matrix}C(CH_3)_3\\COHO\end{matrix}$ dargestellt. *(A. a. O. 243.)* — Den nicht

drehenden *Amylalkohol* kann man nach E. Th. Chapman leicht vom drehenden trennen und ganz rein erhalten, wenn man den gewöhnlichen Amylalkohol, am besten mit Natronhydrat, destillirt, wobei er zurückbleibt, der drehende aber übergeht; man destillirt zur Trockne und destillirt den Rückstand mit Wasser. Dabei wird ein Theil des rotirenden Alkohols in nicht drehenden verwandelt; denn das Gemisch der beiden getrennten Alkohole dreht nicht mehr so stark, als der ursprüngliche Alkohol. Bei der Destillation mit Chlorcalcium oder essigsaurem Kali scheint der drehende Alkohol nicht verändert zu werden, doch ist die Trennung nicht so vollständig. Der reine nicht drehende Alkohol unterscheidet sich in seinen übrigen physikalischen Eigenschaften nicht vom gemischten und vom drehenden Alkohol. Der nicht drehende Alkohol giebt nicht drehende Abkömmlinge. die Producte des rotirenden Alkohols wirken dagegen auf die Ebene des polarisirten Lichts ein, so das Jodür, Bromür, Chlorür, der Salpetersäure- und Salpetrigsäure-Aether; aber in entgegengesetztem Sinne (bekanntlich dreht auch die Valeriansäure nach der anderen Seite, als der Alkohol, aus welchem sie erhalten wurde. Die innere Structur der organischen Verbindungen ist also nicht so unveränderlich, als man anzunehmen pflegt. Wie der Butylalkohol, lässt sich auch der Amylalkohol durch Natrium nicht trocknen; bei der Destillation geht Wasser über, und der Rückstand besteht grösstentheils aus Natronamylat: Das Natrium ersetzt also den Wasserstoff im Amylalkohole leichter, als den Wasserstoff im Wasser. *(J. ch. Soc.* [2.] *VIII. 96.)* .

Ueber die *Isomerie der Krotonsäure* spricht M. Lwow folgende Ansicht aus. Unter Annahme doppelter Bindung der C-Atome sind für eine Säure $C_4H_6O_2$ nur drei Fälle möglich: 1) $CH_2 = CH - CH_2 - COOH$, 2) $CH = \overset{CH_3}{C} - COOH$, 3) $CH_3 - CH = CH - COOH$. 1) entspricht der festen Krotonsäure von Körner und Will, wie die Bildung derselben aus Cyanallyl ergiebt, 2) ist nach Entstehungsweise und Verhalten gegen Oxydationsmittel die Methacrylsäure von Frankland und Duppa, 3) wahrscheinliche die flüssige Crotonsäure von Schlippe, die sich von 2 durch ihr Verhalten gegen Kalihydrat unterscheidet. Die Bildung des Krotonaldehyds aus Acetaldehyd (Kekulé) erfolgt nach Verf. nach $CH_2H - COH + COH - CH_2H$ minus H_2O gleich $CH_2 = CH - CH_2 - COH$, und die Bildung der festen Krotonsäure von Paterno und Amato nach $(CH_3 - COH) + (CH_3 - CHCl_2)$ gleich $CH_2 = CH - CH_2 - COOH + 2\,HCl$. *(Ztschr. f. Ch.* [2.] *VI. 245.)*

Das *unlösliche Dextrin*, welches Musculus durch Erhitzen von Stärkemehl mit Eisessig erhielt, und das noch die Form der Stärkekörner besitzt, kann durch 10—12stünd. Erhitzen mit Wasser auf 100° löslich gemacht werden; beim Verdunsten zur Trockne erhält man ein gelbes, dem gewöhnlichen Dextrin ähnliches Pulver. Dampft man die Lösung blos bis zur Syrupsconsistenz ein, und bewahrt die Flüssigkeit an einem kühlen Orte auf, so beginnt sich nach einigen Tagen ein weisses, amorphes, in kaltem Wasser unlösliches Pulver abzuscheiden, das sich in Wasser von 50° schnell löst, beim Erkalten nicht ausgefällt, durch Abdampfen zur Trockne aber wieder unlöslich wird. Jod färbt die feste Masse braunroth, die Lösung violetroth. Man erhält dieses Dextrin auch, wenn man auf Stärkemehl Diastase nur so lange einwirken lässt, bis die Flüssigkeit durch Jod violetroth wird; die zum Syrup eingedunstete Lösung erstarrt beim Erkalten. Durch Kochen des Stärkemehls mit schwefelsäurehaltigem Wasser erhält man eine andere Art unlösliches Dextrin; man erhitzt, bis die Flüssigkeit durch Jod zwiebelroth wird, sättigt mit Kreide, filtrirt, dampft zum Syrup ein, filtrirt den Gyps ab und lässt die Flüssigkeit bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur stehen; es setzt sich dann ein Pulver von concentrisch geschichteten Körnchen ab, die sich nicht in kaltem Wasser lösen, schnell aber in Wasser von 50°, beim Erkalten nicht, wohl aber beim Abdampfen bis zum Syrup wieder erscheinen. Beim Abdampfen zur Trockne erhält man eine in kaltem Wasser unlösliche amorphe Substanz, die unter den geeigneten Bedingungen wieder die Form von Körnchen annimmt und in fester Form von Jod rein blau gefärbt wird, in Lösung zwiebelroth. Das durch Diastase oder Essigsäure erhaltene amorphe Dextrin wird in fester Form durch Jod braunroth, in Lösung violetroth. Ueberschüssiges Jod färbt die Dextrinkörner nicht, sondern löst sie auf, erst später erscheint eine amorphe gleichmässig blaue Masse. Diese beiden unlöslichen Dextrine drehen $\alpha = +208°$, während das gewöhnliche Dextrin die Drehung $\alpha = +138{,}7$ besitzt. *(C. r. LXX. 857.)* — A. Stscherbakoff hat die *Zersetzungsproducte des Glykogens durch Schwefelsäure* untersucht. Verf. erinnert zunächst daran, dass Tichanowitsch vier Modificationen des Gl. unterschieden hat. Nach T. erhält man die Modification A bei ausschliesslicher Amylumnahrung; es dreht $\alpha j = +199{,}3°$, 100 C.-C. Wasser lösen von demselben bei 100° 2,5 Grm. Die Modification B entsteht bei Fütterung mit gereinigtem Eiweiss ($\alpha j = +140$, Löslichkeit 203,9), C entsteht bei Fütterung mit gereinigtem Käse und Schweinefett ($\alpha j =$ 170,7°, Lösl. 0,328), D bei Fütterung mit gereinigtem Käse allein ($\alpha j = +211$, Lösl. 2,7). St. liess Hunde 3 Tage hungern, fütterte sie dann mehrere Tage mit Schwarzbrod, und liess sie 5—6 St. nach der letzten Fütterung verbluten. Die Abkochung der Leber wurde mit Alkohol gefällt und das Glykogen mit Essigsäure oder Kali vom Eiweisse befreit. Das stickstofffreie Gl. wurde dann 10—12 St. mit verdünnter Schwefelsäure (10 Tropfen H_2SO_4 auf

1 Liter Wasser) gekocht, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit 5—6 Vol. Alkohol von 92—96 p. c. gefällt, wodurch ein weisser am Glase haftender Niederschlag (A) entstand, das Filtrat mit kohlensaurem Barium neutralisirt, zum Syrup verdunstet und mit viel Alkohol versetzt (geringer Niederschlag, B, im Aeusseren A gleich), das Filtrat mit Aether gefällt (geringer Niederschlag C), die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, wobei ein in Alkohol fast unlöslicher, in Wasser leicht löslicher Körper D zurückblieb, während die alkoholische Lösung nach dem Fällen mit Aether auf Glykose geprüft wurde. Die Niederschläge wurden in Wasser gelöst und A—C mit Alkohol, D mit alkoholhaltigem Aether gefällt. A erscheint dann amorph, klebrig, nicht hygroskopisch, rein weiss, in Wasser völlig löslich, geschmacklos; löst bei Gegenwart von Alkalien Kupferoxyd, ohne es beim Kochen zu reduciren, wird durch Jod dunkelroth; Drehung $\alpha j = +203,8$. B gleicht A, reducirt aber Kupferoxyd in alkalischer Lösung, dreht $\alpha j = +192$; C wird durch Jod nicht gefärbt, löst bei Gegenwart von Alkali Kupferoxyd, reducirt es aber nicht, dreht $\alpha j = +173$; D wird durch Jod nicht gefärbt, reducirt Kupferoxyd, dreht $\alpha j = +138^{\circ}$ bis 147,3. Das alkoholisch-ätherische Filtrat hinterliess reine Glykose. Als A., welches in grösster Menge vorhanden war, wieder mit Schwefelsäure gekocht wurde, entstanden die drei anderen Körper und Glykose, B gab C und D etc. Wenn D mindestens 6 Kohlenstoffatome enthält, so muss A nach Verf.'s Ansicht mindestens 4mal, Glykogen aber 5mal soviel enthalten; er betrachtet es als $\text{Ɵ}_{30}H_{50}\text{Ɵ}_{25}$. *(Ztschr. f. Ch. [2.] VI. 240.)*

Nach Berthelot bildet sich, entgegen der üblichen Annahme, beim Erhitzen von Anilin mit Ammoniak (auf 280 und 360°, bei Gegenwart oder Abwesenheit von Salmiak oder Jodammonium) kein *Anilin* oder höchstens nur geringe Spuren. Umgekehrt lieferte Anilin bei 20stündigem Erhitzen mit 10 Th. Wasser auf 310° keine Spur Phenol. *(Bull. soc. ch. [2] XIII. 315.)*

Aus den Versuchen von Beilstein und Kuhlberg lässt sich nach E. Wroblevsky folgern, dass im Dinitrotoluol die Nitrogruppen benachbart sind; im Dichlortoluol sich dagegen die beiden *Chloratome abgestossen* haben. Wr. hat daher die Lagerung zweier Bromatome im Toluol untersucht. Fittig's Dibromtoluol kann die Bromatome nur an den Stellen 1,2 oder 1,3 enthalten, wenn im Parabromtoluol das Brom die Stelle 1 einnimmt. Wr. hat durch Bromiren von festem Toluidin ein Bromtoluidin erhalten mit NH_2 auf 1 und Br auf 3; dasselbe wurde nach Griess in das Azo-Perbromid, $\text{Ɵ}_7H_6BrN_2Br_3$, verwandelt und dieses mit Alkohol zersetzt; bei Anwendung von 80 proc. Alkohol entstand reines *Orthobromtoluol*, bei Anwendung von 90 proc. Alkohol $^3/_4$ $\text{Ɵ}_7H_6Br_2$ und $^1/_4$ Ɵ_7H_7Br. Das *Dibromtoluol*, $\text{Ɵ}_6H_3Br_pBr_o.\text{Ɵ}H_3$ ist bei —20° noch fest, riecht etwas wie Bromtoluol, siedet bei 238—239°, Dichte bei 19° 1,812; leicht löslich in Alkohol. Giebt beim Nitriren nur das eine *Nitrodibromtoluol*, $\text{Ɵ}_7H_5(N\text{Ɵ}_2)Br_pBr_o$, schöne, bei 86—87° schmelzende Nadeln, riechen nach Bittermandelöl, lösen sich in Alkohol. Durch Zinn und Salzsäure wird es in *Dibromtoluidin* verwandelt, perlglänzende weisse Schuppen, Schmelzp. 95°, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, verbindet sich nicht mit Säuren. Dieses Dibromtoluol unterscheidet sich also von dem Fittig's, die Bromatome haben sonach die Stellung 1,2 und folgt hieraus, dass sich die *Bromatome anziehen*. Das erwähnte Orthobromtoluol (Siedep. 181—182°, Dichte bei 21° 1,4009) giebt beim Bromiren *Dibromtoluol*, $\text{Ɵ}_7H_6Br_oBr$, eine bei 20° noch flüssige Verbindung vom Siedep. 236°, Dichte bei 19° 1,8127; wird durch Chromsäure nicht oxydirt, löst sich leicht in Alkohol, giebt nur ein *Dibromnitrotoluol* in schönen, bei 86—87° schmelzenden, dem erwähnten Dibromnitrotoluol durchaus ähnlichen Nadeln, das aber durch Zinn und Salzsäure in ein anderes *Dibromtoluidin* verwandelt wird; seidenglänzende Prismen vom Schmelzp. 83°, verbindet sich nicht mit Säuren, löst sich leicht in Alkohol. Diese beiden Dibromtoluidine sind verschieden von dem durch Bromiren des Toluidins erhaltenen. Das Orthobromtoluol giebt wie das Parabromtoluol zwei Nitroderivate; das rohe Product erstarrt bei —20°; durch Abpressen erhält man das feste *Nitro-αBromtoluol*, bei 55° schmelzende und bei 267° siedende Prismen. Das flüchtige *Nitro-oBromtoluol* erstarrt bei —20°, schmilzt sofort beim Erhöhen der Temperatur, siedet bei 269°, Dichte bei 20° 1,612; es enthielt noch festes Nitro-Bromtoluol. Nitro-pJod-oBromtoluol erhält man durch Nitriren des Jodbromtoluols, welches nach Griess' Methode aus der Diazoverbindung des bromirten Toluidins durch Jodwasserstoff entsteht; schöne Nadeln. *(Ztschr. f. Ch. [2.] VI. 239.)*

A. Béchamp giebt die Bedingungen an, unter denen man sich von der *Bildung von Harnstoff bei der Oxydation der Eiweisskörper* durch übermangansaures Kali überzeugen kann. Man übergiesst 10 Grm. reine (von Fett und Zucker befreite) und trockene Eiweisssubstanz in einem geräumigen Kolben mit 200—300 C.-C. Wasser, fügt, wenn die Eiweisssubstanz wieder feucht geworden ist, 60—70 Grm. übermangansaures Kali hinzu und digerirt bei 60—80° im Wasserbade. Wenn die zu einer gewissen Zeit unter Aufschäumen der Flüssigkeit lebhaft werdende Reaction vorüber ist, filtrirt man, wäscht das gebildete Mangansuperoxyd, fällt das Filtrat unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses mit basisch essigsaurem Blei, wodurch Kohlensäure, Oxalsäure und andere Säuren entfernt werden, behandelt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff (entfernt das überschüssige Gas durch eine kleine zurückbehaltene Menge bleihaltiger Flüssigkeit) und versetzt abwechselnd

mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und Barytwasser, bis die fast neutrale Flüssigkeit mit dem Quecksilbernitrat keinen Niederschlag mehr giebt oder besser bis das Barytwasser einen beständigen gelben Niederschlag giebt. Der Niederschlag wird vollständig ausgewaschen, noch feucht mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die saure Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Baryt behandelt und das neutrale Filtrat zur Trockne verdunstet; man zieht den Rückstand mit Alkohol von 95° aus, der beim Verdunsten einen meist krystallisirenden Rückstand hinterlässt Eine concentrirte Lösung dieses Rückstandes giebt mit Salpetersäure krystallinische Schüppchen, die schon in der Kälte mit Millon's Reagens Gas entwickeln. Zu den Versuchen diente Eiereiweiss und Faserstoff. Der durch Millon's Reagens entwickelte Stickstoff verhielt sich zur Kohlensäure wie 25,4: 10,2; 16.6: 4,4; 24,4: 12,0; 20,8: 14,2, 26: 14; 13.8: 7,2; 25,4: 12.6; 23.0: 8.0; der in Alkohol unlösliche Rückstand entwickelte auf 36 Vol. Stickstoff 4.0 Kohlensäure. Hieraus schliesst Verf., dass sich neben dem Harnstoffe noch ein anderes Amid gebildet habe; der Harnstoff sei durch eine nicht krystallisirende Substanz verunreinigt gewesen. Auch Harnstoff aus Harn giebt gewöhnlich mehr Stickstoff als der Zersetzungsgleichung entspricht. *(C. r. LXX. 866.)* — Kolbe, H., Einige Abkömmlinge des Cyanamids (Dicyanamid, Dicyandiamidin, Cyanharnstoff, Dicyansäure, Amdodicyansäure, Glycocyamin, Kreatin, Glycocyamidin, Kreatinin). *(J. pr. Ch. [2.] I. 288.)*

Feinen Stickstoff erhält man nach Berthelot in folgender Weise. In eine Flasche von 10—15 Litr. bringt man 200 Grm. von anderen Metallen freie Kupferdrehspäne, giesst Ammoniak darauf, so dass sie zum Theil bedeckt sind, und schliesst die Flasche mit einem Korke, der mit einem Sicherheitsrohre und einem Gasleitungsrohre versehen ist; den Kautschuckschlauch an letzterem schliesst man mit einem Glasstabe. Schüttelt man die Flasche wiederholt um, so ist in 1—2 Tagen aller Sauerstoff, auch der mit der Luft durch das Sicherheitsrohr eingetretene, absorbirt. Man verdrängt nun die Luft durch Wasser, das man gleichfalls durch Ammoniak und Kupfer von dem gelösten Sauerstoff befreit hat und wäscht das Gas mit Schwefelsäure. *(Bull. soc. ch. [2] XIII. 314.)* — Nicht jeder *Phosphor* lässt sich nach der Methode von Thenard in die *schwarze Modification* überführen; sicher gelingt es nach Blondlot blos, wenn man ihn unter Wasser mit einer Spur Quecksilber einige Stunden auf 100° erhitzt oder ihn mit diesem destillirt. Der schwarze Phosphor ist nicht homogen, sondern besteht aus weissem Phosphor mit eingestreuten schwarzen Massen, die verschwinden, wenn der Phosphor geschmolzen wird und beim Erkalten wieder erscheinen; man kann sie durch Lösen des Phosphors in Schwefelkohlenstoff isoliren. Die Menge desselben scheint nicht mit der Zeit, welche der Phosphor mit dem Quecksilber in Berührung ist, zuzunehmen. Der rohe schwarze Phosphor enthält Spuren Quecksilber, die sich aber durch wiederholtes Destilliren entfernen lassen. Der schwarze Ph. ist flüchtiger als der weisse. Die Wirkung des Quecksilbers auf den Ph. hält Verf. für ein katalytische, wofür ihm spricht, dass beim Schütteln von unter Wasser geschmolzenem Ph. mit einem Quecksilberkügelchen eine Art Schaum aufsteigt. *(C. r. LXX 856.)* — * Ditte, A., Die Eigenschaften der Jodsäure *(Bull. soc. ch. [2.] XIII. 318; vgl. C. Bl. 1870. 243.)* — * Prat, J. P., Ueber das *Gold* und seine Verbindungen *(C. r. LXX. 840.)*. — Beim *Probiren quecksilberhaltigen Silbers* auf nassem Wege klärt sich die Flüssigkeit langsam, schwärzt sich das Chlorsilber nicht so leicht (bei 4—5 p. m. Hg gar nicht) und findet man nahezu so viel Silber mehr, als Quecksilber (als Oxyd) vorhanden ist. Lösen des Niederschlags in Ammoniak und Uebersättigen mit Essigsäure (Levol) oder Zusatz von essigsaurem Natron vor dem Titriren mit Kochsalzlösung (Gay-Lussac) macht die Probe wieder brauchbar. H. Debray giebt davon die Erklärung. Gut gewaschenes Silberchlorid wird durch eine sehr verdünnte Sublimatlösung wieder weiss und setzt sich nur sehr langsam ab; beide Chloride haben sich jedoch nicht verbunden, denn die Flüssigkeit enthält stets noch Sublimat und durch Waschen mit Wasser verliert das Chlorsilber das Sublimat und erlangt die früheren Eigenschaften wieder; das Weisswerden des Chlorsilbers erklärt sich aus einer theilweisen Reduction des Sublimats. Salpetersaures Quecksilberoxyd bewirkt dasselbe, bringt aber ausserdem noch Silber (als salpetersaures) in Lösung; bei Zusatz von 0,004—0,005 Grm. Quecksilber zeigt die Kochsalzlösung nahezu ebensoviel Silber in der Flüssigkeit an; erhitzt man das Chlorid von 1 Grm. Silber mit 10—12 Grm. Quecksilberoxyd, 50 C.-C. Wasser und einer zur Lösung des Oxyds genügenden Menge Salpetersäure auf 100°, so löst sich das Chlorsilber allmälig und setzt sich beim Erkalten in okëdrischen, am Lichte unveränderlichen (weil quecksilberhaltigen) Krystallen ab. Die kalte Flüssigkeit enthält noch etwa 0,3 Grm. Silber, ohne dass es von Zehntel-Kochsalzlösung angezeigt wird; conc. Kochsalzlösung bewirkt in ihr nur eine Trübung; um das Silber nachzuweisen, muss man zu Trockne verdunsten, den Rückstand glühen und das Quecksilberoxyd mit Salzsäure entfernen. Vom essigsauren Quecksilberoxyd wird das Chlorsilber viel schwieriger gelöst; bei 100° löst eine conc. Lösung von essigsaurem Quecksilber (mit etwa 23 Grm. Oxyd) kaum 0,1 Grm. Silber, in der Kälte noch weniger; die essigsauren Alkalien setzen sich also mit dem salpetersauren Quecksilberoxyd um. Bei dem Probiren kann die Wirkung des essigsauren Silbers vernachlässigt werden, wenn das Quecksilber nur in kleinen Mengen vorhanden ist; setzt man aber Kochsalz zu einer conc. Lösung von Quecksilberacetat

so nimmt diese unmittelbar alle Eigenschaften einer Sublimatlösung an. Die Langsamkeit, mit welcher bei Gegenwart von essigsaurem Salze die Klärung eintritt, macht die Probe auf nassem Wege aber unpraktisch, so dass DEBRAY und E. DUMAS vorziehen, die Probe in einem Tiegel aus Gaskohle direct in der Muffel 1/4 St. zu erhitzen, wobei sich das Quecksilber verflüchtigt und das Silber ohne Verlust zu einem leicht ablösbaren Tropfen zusammenschmilzt. Die Gegenwart anderer flüchtiger Metalle beeinträchtigt die Probe nicht; eine Legirung von 1 Grm. Silber und 0,5 Grm. Zink verlor bei 1stündigem Erhitzen über 0,4 Grm. Zink, ohne dass weniger Silber gefunden wurde. Die kleinen Tiegel aus Gaskohle widerstehen der Operation sehr lange, erhitzen sich schnell und kühlen schnell ab. *(C. r. LXX. 849.)* — Nach DES CLOIZEAUX krystallisirt das *rothe Quecksilberoxyd* klinorrhombisch, wie nach MASKELYNE der Melakonis, CuO, von Cornwall Die dünnsten Blättchen scheinen orangegelb durch und wirken stark auf das polarisirte Licht. *(C. r. LXX. 830.)* — A. C. OUDEMANS jr. hat eine *Maassbestimmung des Eisenchlorids* angegeben, welche auf der Reduction des Chlorids durch unterschwefligsaures Natron beruht: $2S_2O_3Na_2 + Fe_2Cl_6 + 2HCl = S_4O_6H_2 + 4NaCl + 2FeCl_2$; es entsteht dabei Tetrathionsäure. Man versetzt die Eisenlösung, welche einen grossen Ueberschuss an Salzsäure enthalten kann, mit 1—2 Tropfen Kupfervitriollösung, färbt sie dann durch Zusatz von Rhodannatrium dunkelroth und setzt unterschwefligsaures Natrium bis zur Entfärbung zu; eine Temperatur von 40° beschleunigt die Reaction. Verf. nimmt an, dass erst das Kupferoxyd durch des unterschwefligsaures Salz und das Eisensalz durch das Kupferoxydul reducirt wird. *(Arch. néerl. IV. 55; Ztschr. f. Ch. [2] VI. 252.)*

Ueber die *Giftigkeit der Phenolabkömmlinge* macht P. GUYOT noch folgende Angaben (vergl. *C.-Bl. 1870. 67. 87. 116).* Das *Apulin* ist giftig, wenn es Anilin enthält; aus giftigem Corallin bereitetes Ap. ist deshalb giftig. Aus selbst giftiger Rosolsäure dargestelltes Ap. ist nicht giftig, wenn es entsprechend gewaschen ist. Gereinigtes (von blausaurem Anilin befreites) *Lydin* wirkt nicht auf die Haut; man erhält es rein, wenn es wiederholt in Alkohol gelöst und theilweise mit Natron gefällt wird. *(C. r. LXX. 877.)* — Die *in der Luft suspendirte organische Substanz* lässt sich nach CHAPMAN durch Leiten der Luft durch eine Reihe von 26 mit Wasser gefüllte Kugeln nicht entfernen, besser bewährte sich ein Filter von Baumwolle, die indess nicht stickstofffrei erhalten werden konnte, weniger gut Schiessbaumwolle; ein gutes Resultat wurde erhalten durch Condensation von Wasserdampf in der Luft; vorzüglich wirkte ein Asbestfilter, nur war es schwer herzustellen. Allen Anforderungen entsprach folgende Vorrichtung. In einen grösseren Trichter wurde ein kleinerer, dessen Schnabel abgeschnitten war, gesteckt, auf den Rand des inneren Trichters ein Drahtnetz gelegt, auf diesem grobes (geglühtes) Bimsteinpulver ausgebreitet und darauf eine 1/2 Zoll hohe Schicht sandfeines Bimsteinpulver und Alles benetzt. Beim Gebrauche steckt der Trichter in einer WOULFE'schen Flasche, aus deren zweiter Mündung man Luft saugt. Der Bimstein und das Wasser aus der Flasche werden dann mit reinem Wasser nach der von WANKLYN, CHAPMAN und SMITH für die Untersuchung des Wassers eingeführten Methode auf Stickstoff untersucht. Luft aus überfüllten Wohnräumen enthält ausser suspendirter organischer Substanz flüchtige organische Basen; destillirt man vor dem Zusatze von übermangansaurem Kali mit kohlensaurem Natron, so enthält das Destillat Ammoniak und organische Basen. Luft aus der Nachbarschaft einer unbedeckten Grube enthält beträchtliche Mengen organischer Basen und nicht flüchtige organische Substanz. In 100 Liter Luft aus bewohnten Zimmern wurde durch Destilliren mit Kalihydrat und übermangansaurem Kali organische Substanz mit einem Gehalte von 0,02—0,35 Mgrm. Ammoniak und sehr verschiedene Mengen Ammoniak als solches gewonnen. *(J. ch. Soc. [2.] VIII. 98.)* — MOYRET schlägt vor, die aus den Hospitälern evacuirte Luft durch Waschen mit Eisenchlorid zu reinigen. *(C. r. LXX. 844.)* — Nach RUNGE *verhindert* metallisches Eisen *die Fäulniss des Wassers. (Polyt. J. CXCVI. 171.)*

SAMUELSON, B., Verbesserungen in der Fabrication von Schmiedeeisen und Stahl. *(Prakt. Mech. J. 1869. 133; Polyt. J. CXCVI. 125.)* — BUDD, J P., Vorbereitung des Roheisens für die Umwandlung in Schmiedeeisen oder Stahl. *(Mech. Mag. 1869. 334; Polyt. C.-Bl. 1870. 630.)* — E. FLAGEY führt Thatsachen auf, welche zu Gunsten der Ansicht sprechen, dass die entfärbende Wirkung des Mangansuperoxyds und des Kobaltoxyds auf das *Glas* nicht auf einer chemischen Wirkung, sondern auf Compensation der Complementärfarben beruht. *(Ann. Gén. civ. 1869. 732; Polyt. C.-Bl. 1870. 608.)* — CECH, O., Ueber die Bedeutung eines neuen Zuckerdeckapparates *(Polyt. J. CXCVI. 153.)* — VOLLMAR, F. A., Sohn, Filtrirapparat zum Klären von Wein, Bier etc. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 177.)* — H. F. schlägt vor, das Bier, wie es schon mit dem Weine geschieht, durch Zusatz von Glycerin zu verbessern. *(Der Bierbrauer XII. 12; Polyt. C.-Bl. 1870. 636.)* — HOSDFIELD, Anfertigung von Copallack. *(Monit. sc. 1870. 127; Polyt. C.-Bl. 1870. 633.)* — Einen neuen *grünen Farbstoff*, sog. Pariser Grün, stellen A. POIRRIER, C. BARDY und C. LAUTH dadurch her, dass sie eine Wasserstoff entziehende Substanz auf Benzylanilin, Dibenzenylanilin oder Gemische beider, oder auf Tolylanilin oder Ditolylanilin, oder Gemische derselben in beliebigen Verhältnissen einwirken lassen. Dazu lassen sich Brom, Jod und Chlor oder Verbindungen

dieser mit mehr oder weniger Erfolg benutzen; vorzugsweise eignen sich aber schwache Salpetersäure, oder Verbindungen der Salpetersäure mit Quecksilber, Kupfer oder anderen Metallen, sowie eine Lösung von Chlorjod in 10 Th. Wasser etc. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 178.)* — *Stein, W., Zur chemischen Erkennung der rothen Zeugfarben. *(Polyt. C.-Bl. 1870. 616.)* — *Horn* lässt sich nach C. Burritz *schwarz färben*, wenn man seine Oberfläche in Natron- oder Kalilauge etwas aufquellen lässt und es dann durch Lucas'sches Anilinschwarz *(Polyt. J. CLXXX. 245)* zieht und langsam trocknet. *(Würtemb. Gew.-Bl. 1870. No. 15; Polyt. J. CXCVI. 175.)*

Untersuchungen über das rheinische Buchenholztheer-kreosot,

von

S. Marasse.

Folgendes ist der ausführliche Bericht über die Untersuchungen, von denen der Verf. schon früher *(C.-Bl. 1869. 268 u. 269)* eine kurze vorläufige Mittheilung gegeben. Das zur Untersuchung dienende Material war dasselbe, welches v. Gorup-Besanez *(C.-Bl. 1867. 316 u. 321)* anwandte, nämlich solches vom Vereine für chem. Industrie, Dietze u. Comp. in Mainz. Es war wasserklar, etwas dickflüssig und von höherem specifischen Gewichte als Wasser, in Alkalilauge vollständig, in Wasser sehr wenig löslich. Der zunächst zur Untersuchung angewandte Theil wurde wiederholt durch fractionirte Destillation bei 200—203° gereinigt. Bei dieser Temperatur siedet der grösste Theil des Materials. Indess geht schon unterhalb dieser Temperatur, wie auch bereits v. Gorup-Besanez angiebt, ein Theil des Kreosots gemischt mit Wasserdämpfen über, und der letzte Rest siedet zwischen 216 nnd 220°. Zuletzt bleibt ein gelber, dickflüssiger Rückstand. Mit concentrirter Salzsäure geschüttelt, färbt sich das Kreosot bei Luftabschluss schön roth, bei Zutritt dunkelbraun oder schwarz.

1. *Untersuchung des unter 199° siedenden Kreosots.* — Diese Fraction wurde über Chlorcalcium entwässert, von diesem abgegossen und wiederholt (16 Mal) der fractionirten Destillation unterworfen. Ein anderer Theil des zwischen 184 und 199° siedenden Theiles wurde nach der von Hugo Müller angegebenen Methode (durch partielles Sättigen mit Natronlauge, Verdünnen mit Wasser, Trennen der wässrigen Lösung von dem ungelösten Oele, Fällen mit Salzsäure und nochmaligem Fractioniren) behandelt. In beiden Fällen wurde schön krystallisirter *Phenylalkohol*, C_6H_6O (gef. 76,33—76,32 C, 6,78—6,91 H; ber. 76,59 C, 6,38 H) erhalten, welchen man durch Erhitzen mit reinem geschmolzenen Chlorcalcium im zugeschmolzenen Rohre auf 100° entwässerte. Siedepunkt 183—184°.

2. *Untersuchung der zwischen 200 und 203° übergehenden Fraction.* — Diese ergab, nachdem sie durch mehrmaliges Fractioniren gereinigt war, bei der Analyse 72,20 C, 7,10 H und 19,70 O, Zahlen, welche mit den von Gorup-Besanez angegebenen (72,14 C, 7,16 H, u. 20,70 O) ziemlich übereinstimmen.

Einwirkung von Zinkstaub in der Hitze. Kreosot von dem angegebenen Siedepunkte wurde aus der Retorte über Zinkstaub destillirt, der sich in einer weiten Porzellanröhre auf dem Verbrennungsofen befand und kaum bis zur beginnenden Rothgluth des unteren Theiles der Röhre erhitzt war (bei starkem Erhitzen bildet sich ein *sauerstoffhaltiger* krystallinischer Körper, dessen nähere Untersuchung der Verf. sich vorbehält). Das Destillat wurde mit Kalilauge geschüttelt, um das mit übergegangene Kreosot hinwegzunehmen, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und mit eingesenktem Thermometer fractionirt. Eine zwischen 110 u. 112° siedende Fraction von wasserklarer Farbe und benzolartigem Geruche erwies sich als *Toluol* [dessen Siedepunkt 111°] (gef. 91,38 C, 8,69 H; ber. 91,30 C, 8,70 H). Da, wie Baeyer gezeigt, der Zinkstaub unter den angegebenen Umständen reducirend wirkt, indem er die Hydroxylgruppe fortnimmt und die entstandene Lücke durch Wasserstoff ersetzt, so kann das gefundene Toluol nur aus einem Hydroxyltoluol $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\right.$, also *Kresylalkohol*, (nicht aus einem vielfachen Hydroxylsubstitutionsproducte, z. B. Homobrenzcatechin, s. w. u.) entstanden sein; die An-

nahme, dass es sich bereits als solches im Kreosot befand, lässt sowohl die grosse Siedepunktsdifferenz als auch die vollständige Löslichkeit des Kreosots in Alkalilauge nicht zu. — Eine zweite zwischen 150—155° siedende Fraction war *Anisol*, C_7H_8O. Wasserklar, von nicht unangenehmem Geruche (gef. 77,17 C, 7,99 H; ber. 77,78 C, 7,41 H). — Auch dieses muss aus einer Hydroxylverbindung des Anisols, $C_6H_4\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases}$, d. i. *Guajacol* entstanden sein, welches sich hiernach als saurer Methyläther des Brenzcatechins, $C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ erweist. Dass das Guajacol nicht vollständig reducirt wurde, rührt wohl daher, dass das eine Sauerstoffatom durch die Methylgruppe vor der reducirenden Wirkung des Zinkstaubes geschützt wurde. [Verf. bemerkt, dass nach einer ihm gewordenen Mittheilung von Gräbe, Anisol durch erhitzten Zinkstaub nicht angegriffen wird.]

Einwirkung von schmelzendem Kalihydrate. Kreosot wurde mit angefeuchtetem Kalihydrate in einer Silberschale erhitzt, die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, der Aether abdestillirt und die zurückbleibende ölige Masse nach dem Entwässern über Chlorcalcium wiederholt fractionirt. Eine zwischen 200 und 203° siedende Fraction blieb nach dem Erkalten flüssig und erwies sich bei der Analyse als Kresylalkohol (gef. 75,8—76,45 C, 7,57—7,72 H; ber. 77,78 C, 7,41 H). Diese Zahlen beweisen zwar nicht absolut, dass die untersuchte Substanz Kresylalkohol war, allein Verf. glaubt, sie neben den anderen Beweismitteln für die Anwesenheit von Kresylalkohol in Kreosot anführen zu müssen. — Eine andere Fraction siedete bei 240—245°; sie erstarrte beim Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse, welche alle Eigenschaften des Brenzcatechins besass. Eine Analyse wurde unterlassen, zumal da schon Probst die Entstehung von Brenzcatechin bei der Einwirkung von schmelzenden Kalihydrat auf rheinisches Kreosot dargethan hatte.

Einwirkung von Salzsäure und Jodwasserstoffsäure. Kreosot wurde mit 1 Aequ. Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) etwa 16 Stunden lang im zugeschlossenen Rohre auf 150° erhitzt; der aus einer wässrigen und einer darauf schwimmenden öligen Schicht bestehende Röhreninhalt war tiefvioletroth gefärbt (wahrscheinlich von einer Spur Rosolsäure). Der ölige Theil wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, zur Entfernung von abgeschiedenem Jod mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron geschüttelt, abermals gewaschen, mit Wasser über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Diejenigen Theile des Destillates von dem Siedepunkte des *Jodmethyls* und des *Brenzcatechins* wurden nicht mehr untersucht, da schon v. Gorup-Besanez und vor ihm Hugo Müller die Bildung beider bei Einwirkung von Jod und Phosphor auf Kreosot nachgewiesen haben, und die physikalischen Eigenschaften über die Identität keinen Zweifel liessen. Beide Substanzen können nur aus einem Körper von der rationellen Formel, $C_6H_4\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases}$, d. i. dem sauren Methyläther des Brenzcatechins, entstanden sein (der neutrale Aether ist in Kalilauge unlöslich); denn die concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt, wie bekannt, der Art, dass sie die unmittelbar mit dem Benzolkerne zusammenhängenden nicht complicirten Seitenketten unangegriffen lässt, während sie alle Seitenketten, die erst durch die Brücke eines Sauerstoffatoms mit dem Benzolkerne zusammenhängen, wegnimmt und durch Wasserstoff ersetzt. — Der zwischen 201 und 203° siedende Theil des Destillates erwies sich als *Kresylalkohol* (gef. 77,55—77,19—77,92 C, 7,94—7,75—7,82 H; ber. s. o.). Wasserklare, etwas dickflüssige Masse von sehr starkem phenylartigem Geruche; derselbe muss als solcher im Kreosote enthalten gewesen sein. — Denn wäre er aus dem Methyläther des Kresylalkohols, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CH_3\end{cases}$, d. i. *Kresylanisol* entstanden, so würde das Kreosot nicht vollständig in Kalilauge löslich sein, da sich letzteres, wie der Verf. sich selbst überzeugt hat, ebensowenig wie das Anisol des Phenylalkohols in Alkalilauge löst. — Es könnte aber auch noch die Möglichkeit gedacht werden, der Kresylalkohol sei aus Homobrenzcatechin, $C_6H_3\{CH_3, OH, OH$, (welches auch in dem bei 200—203° siedenden Theile des Kreosots spurenweise vorkommen kann) entstanden, indem ein Hydroxyl durch H ersetzt worden wäre. Um die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme zu prüfen, hat der Verf. Brenzcatechin mit Jodwasserstoff (Siedepunkt 127°) eingeschlossen und lange Zeit bei 150° einwirken lassen, indess keine Spur von Phenylalkohol in dem Producte der Reaction aufgefunden. Hieraus darf man schliessen, dass auch das Homobrenzcatechin unter denselben Umständen eine analoge Reduction zu Kresylalkohol nicht erleidet.

Um die Anwesenheit des Kresylalkohols in dem Kreosot noch auf andere Weise zu bestätigen, sowie zur Feststellung der Constitution desselben wurde

der saure Methyläther des Kresylalkohols (Kresylanisol), $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OCH_3\end{cases}$, dargestellt

und dieser dann durch Oxydation in eine Säure verwandelt. Die zwischen 200 und 203° siedende Fraction des Kreosots wurde im zugeschmolzenen Rohre mit äquivalenten Mengen Kalihydrat und Jodmethyl unter Zusatz von etwas Methylalkohol mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt. Die ölige Schicht des Productes wurde, um unangegriffenes Kreosot zu entfernen, mehrere Mal mit Natronlauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium, zuletzt über etwas Natrium getrocknet und fractionirt. Hierbei erhielt man zwei Fractionen: die eine bei 178°, die andere zwischen 205 und 206° siedend. Die erste Fraction bildete eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit von anisolartigem Geruche und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel des Kresylanisols übereinstimmen. (Gef. 78,02 — 78,24 Ɵ, 8,17—8,21 H; ber. 78,68 Ɵ, 8,19 H.) — Durch Oxydation mittels Eisessigs und chromsauren Kalis erhielt man eine in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht lösliche Säure, welche in langen Nadeln krystallisirte; Schmelzpunkt 175°, welche diesen ihren Eigenschaften zufolge Anissäure ist. Körner *(Zeitschr. f. Ch. N. F. IV. 326)* erhielt dieselbe bei der Oxydation eines aus Toluidin künstlich dargestellten Kresylanisols, und Gräbe und Borgmann *(Ber. ch. Ges.)* bei der Oxydation von Kresylanisol, welches aus Kresylalkohol aus Steinkohlentheer dargestellt war. Hiernach ist es entschieden, dass der im Buchenholztheere enthaltene Kresylalkohol identisch ist, sowohl mit dem aus Toluidin dargestellten, als auch mit dem aus Steinkohlentheer gewonnenen, da alle drei zur Parareihe gehören.

Die zuletzt erwähnte, zwischen 205—206° siedende Fraction von der Darstellung des Kresylanisols erwies sich als

der neutrale Methyläther des Brenzcatechins, $Ɵ_6H_4\begin{cases}ƟCH_3\\ƟCH_3\end{cases}$, wasserklar, von schwachem Geruche, ausgezeichnet durch die Fähigkeit sehr leicht krystallisirende Nitrosubstitutionsproducte zu geben. Dieselbe Verbindung wurde aus dem sauren Aether des Brenzcatechins (Guajacol), welches der Verf. nach der von Hlasiwetz und v. Gorup-Besanez angegebenen Weise gewann, dargestellt, indem man Guajacolkalium im zugeschmolzenen Rohre der Einwirkung von Jodmethyl aussetzte. Man erhielt nach dem Schütteln mit Natronlauge, Waschen und Trocknen eine klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt 205—206° war, von obiger Formel (gef. 69,87—69,53 Ɵ, 7,52—7,53 H; ber. 69,57 Ɵ, 7,25 H). Der Siedepunkt dieser Verbindung erscheint im Vergleiche mit dem des Brenzcatechins und des Guajacols in sofern abnorm, indem jenes bei 245°, dieses (der saure Methyläther) bei 200° siedet, wonach man erwarten sollte, dass der neutrale Methyläther noch niedriger sieden sollte, als jener.

3. *Untersuchung der zwischen 217 und 220° übergehenden Fraction.* — Diese Fraction wurde mit Jodwasserstoffsäure behandelt, wonach sich unter den Producten der Reaction (neben Kresylalkohol und Brenzcatechin) auch *Phlorylalkohol*, $Ɵ_8H_{11}Ɵ$ (gef. 78,00 — 78,13 — 78,56 Ɵ, 8,63 — 8,32 H; ber. 78,68 Ɵ, 8,19 H), abscheiden liess. Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure wurde nicht im geschlossenen Rohre, (da hierbei leicht Verharzung eintritt) sondern in einem Kolben mit zuerst aufsteigendem und darauf gesenktem Kühler vorgenommen. Zuerst ging Jodmethyl, dann Wasser und verdünnte Jodwasserstoffsäure über. Man fügte so lange neue Jodwasserstoffsäure hinzu, bis kein Jodmethyl mehr entwich und der Siedepunkt constant 127° war. Der Rückstand im Kolben wurde zur Entfernung überschüssiger Jodwasserstoffsäure mit Wasser gewaschen, durch Behandlung mit unterschwefligsaurem Natron und nochmaliges Waschen von abgeschiedenem Jod befreit, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Die Trennung durch fractionirte Destillation ist schwierig, da der Siedepunkt des Phlorylalkohols zwischen dem des Kresylalkohols und dem aus Guajacol entstandenen Brenzcatechin mitteninne liegt. (Die Fraction 217—220° des Kreosots ist nie ganz frei von dem niedriger siedenden Kresylalkohol und Guajacol zu erhalten.) Endlich aber erhielt man eine zwischen 219 und 220° siedende, wasserklare, ölige Flüssigkeit, welche bei der Analyse obige Zahlen gab und sich als Phlorylalkohol erwies.

4. *Ueber Tetrachlorguajacon und Tetrachlorkreoson.* — Durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Buchenholztheerkreosot erhielt v. G.-B. bekanntlich zuerst einen Körper, dem er die Formel, $Ɵ_{13}H_8Cl_6Ɵ_3$, und den Namen Hexachlorxylon gab. Gerhardt änderte indess auf Grund der v. G.-B. angegebenen analytischen Daten die Formel in $Ɵ_8H_4Cl_4Ɵ_2$ um, eine Aenderung, die Letzterer annahm und in Folge deren er dem Körper den Namen Tetrachlorkreoson ertheilte. Später stellte er auf demselben Wege noch eine andere Verbindung von

der Formel $C_7H_2Cl_4O_2$ dar, und nannte diese Tetrachlorguajacon (vergl. *C.-Bl. 1867. 316 u. 318; 1868. 453* ff.) Beide Körper gehören nach v. G.-B. zur Chinongruppe und entstehen aus Guajacol resp. Kreosol:

$$\underset{\text{Guajacol}}{C_7H_8O_2} + 10\,Cl = \underset{\text{Tetrachlorguajacon}}{C_7H_2Cl_4O_2} + 4\,HCl$$

$$\underset{\text{Kreosol}}{C_8H_{10}O_2} + 10\,Cl = \underset{\text{Tetrachlorkreoson.}}{C_8H_4Cl_4O_2} + 6\,HCl$$

Diese Ansicht konnte so lange Geltung haben, als die Constitution des Chinons noch unaufgeklärt war; seit der Veröffentlichung der Arbeit v. G.-B.'s hat indess Gräbe in seinen „Untersuchungen über die Chinongruppe" (*C. Bl. 1868. 915 u. 929*) dieser Körperclasse eine vollständig rationelle, alle bekannten Reactionen derselben aufklärende Formel gegeben, welche jene Annahme von der Constitution und Entstehung der obigen beiden Verbindungen nicht mehr zulässt, und überdies hat der Verf. durch einen directen Versuch dargethan, dass durch Einwirkung von chlorsaurem Kali auf reines Guajacol kein Körper von der Zusammensetzung $C_7H_2Cl_4O_2$ entsteht. — Nach Gräbe erscheint das Benzolchinon als ein Benzol, in welchem zwei Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome vertreten sind, die selbst wieder mit je einer freien Affinität zusammenhängen: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$. Hiernach müsste man für das Tetrachlorguajacon die rationelle Formel $C_6Cl_3(CH_2Cl)\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$ aufstellen; man müsste demnach annehmen, dass durch die Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf den sauren Methyläther des Brenzcatechins (Guajacol), $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}\right.$, „abgesehen von der Vertretung einzelner Wasserstoffatome durch Chlor die Sauerstoffbrücke, welche die Methylgruppe mit dem Benzolkerne verbindet, fortgenommen und die Methylgruppe als directe Seitenkette dem Benzolkerne angefügt werde, während gleichzeitig eine Oxydation der Verbindung stattfindet. Diese Annahme darf wohl nach Allem, was wir über die aromatische Gruppe kennen, als sehr unwahrscheinlich betrachtet werden". — Der oben erwähnte Versuch des Verf. zur Darstellung von Tetrachlorguajacon aus Guajacol wurde, wie folgt ausgeführt. Um reines Guajacol darzustellen, verfuhr man im Wesentlichen nach der von Hlasiwetz (*Ann. Ch. Ph. CVI. 339*) angegebenen Vorschrift. Kreosot wurde mit dem gleichen Volumen Aether gemischt und concentrirte alkoholische Kalilösung im Ueberschusse hinzugegeben. Die Masse erwärmte sich stark, so dass der Aether ins Sieden gerieth. Die so dargestellten Kalisalze der im Kreosot enthaltenen Verbindungen presste man zuerst durch Leinwand und dann im Schraubstocke zwischen Fliesspapier, krystallisirte sie dann um, bis sie schneeweiss erschienen. Durch verdünnte Schwefelsäure wurde nun das Guajacol als ein ziemlich dickflüssiges röthliches Oel von sehr angenehmem vanilleartigen Geruche und etwas grösserem specifischen Gewichte als Wasser abgeschieden, Eigenschaften, die mit den v. G.-B. beschriebenen vollständig übereinstimmen. Das rohe Oel trocknete man über Chlorcalcium und unterwarf es der fractionirten Destillation. Der grössere Theil ging zwischen 199 und 201° über. Die Analyse ergab die Formel $C_7H_8O_2$ (gef. 67,82 C, 6,61 H; ber. 67,74 C, 6,45 H). Von diesem reinen Producte wurden 26 Gr. mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in der Weise behandelt, dass man das Gujacol mit dem chlorsauren Kali in einer geräumigen Schale mengte, mit roher verdünnter Salzsäure übergoss und das Ganze im Wasserbade erwärmte; von Zeit zu Zeit wurden beide Reagentien erneuert und das ganze Verfahren 30 Stunden lang fortgesetzt, ohne dass man die geringste Spur eines krystallisirten Productes bemerken konnte. Das entstandene missfarbige Oel war in Weingeist löslich und gab auch beim theilweisen freiwilligen Verdunsten desselben keinen krystallinischen Niederschlag. Hiernach hatte sich also aus dem Guajacol kein Körper von der Zusammensetzung $C_7H_2ClO_2$ gebildet.

Weit befriedigender erscheint dagegen die Annahme, das Tetrachlorguajacon entstehe aus dem im Kreosot enthaltenen Kresylalkohol, und es sei demnach ein gechlortes Toluchinon, wie die von Gräbe und Borgmann (*Ztschr. f. Ch.* [2] *IV. 118*) dargestellten und von Letzterem (s. die fgde. Nr.) genauer untersuchten Körper. Der Widerspruch liegt nur darin, dass es den genannten Chemikern nicht gelang, durch Salzsäure und chlorsaures Kali auf Kresylalkohol aus Steinkohlentheer Toluchinone zu erhalten, die mehr als drei Atome Chlor enthalten. Verf. hat, um hierüber ins Klare zu kommen, Salzsäure und chlorsaures Kali auf Kreosot vom Siedepunkte 200—203° einwirken lassen, welches nach dem Obigen neben Guajacol etc. auch Kresylalkohol enthält. 50 Gr. Kreosot von dem genannten Siedepunkte wurden mit 200 Gr. chlorsaurem Kali gemischt und zu dem Gemenge allmälig 700 Gr. rohe Salzsäure, die mit dem

gleichen Volumen Wasser verdünnt war, hinzugesetzt. Nach 16 Stunden war die Reaction beendigt. Man erhielt ein zähes, mit Krystallblättchen durchsetztes Oel, welches so lange mit kaltem Weingeiste gewaschen wurde, als derselbe noch bräunlich ablief. Die zurückbleibenden, tafelförmigen Krystalle wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. (Sie waren in kaltem Chloroform leicht löslich, entgegen der Beobachtung v. G.-B.'s, welcher das sogenannte Tetrachlorguajacon in kaltem Chloroform unlöslich fand.) Bei der Analyse ergab sich die Formel $C_7H_2Cl_4O_2$ (gef. 32,28 C, 0,91 H; ber. 32,30 C, 0,77 H). Das Product der Reaction erwies sich demnach in der That als eine vierfach gechlorte Verbindung. Den Widerspruch, der sich hierbei mit den von BORGMANN ausschliesslich gefundenen Di- und Tritoluchinon ergiebt, könnte man nach dem Verf. durch die Annahme lösen, dass das im Kreosot enthaltene Guajacol das zuerst gebildete Trichlortoluchinon zuerst auflöst, und dass auf diese Auflösung Chlor auch in der Methylseitenkette substituirend wirkt. Der Controlversuch (Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf ein Gemenge von reinem Kresylalkohol mit reinem Guajacol) konnte nicht ausgeführt werden, weil es dem Verf. nicht gelang, sich reinen Kresylalkohol aus Steinkohlentheer zu verschaffen.

5. *Das Phloron*, $C_8H_8O_2$, welches v. G.-B. und v. RAD aus dem zwischen 208—220° siedenden Kreosot durch Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein erhielten (*C.-Bl.* 1869. 270), ist nicht, wie diese Chemiker annehmen, als ein Oxydationsproduct des Kreosots aufzufassen, da seine Entstehung auf diesem Wege sich nur in ähnlicher gezwungener Weise erklären liesse, wie die des Tetrachlorguajacons aus dem Guajacol, sondern ein Abkömmling des Phlorylalkohols, dessen Gegenwart im Kreosot der Verf. nachgewiesen hat, und welcher, wie schon frühere Versuche dargethan, bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure in der That Phloron giebt. Das Kreosol muss allen seinen Reactionen nach, und besonders wegen seiner Spaltung durch Jodwasserstoff (H. MÜLLER), als der saure Methyläther des Homobrenzcatechins angesehen werden, also: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OCH_3\\OH\end{cases}$. Wenn dieser Körper in Phloron übergehen soll, „so muss die dem Benzolkerne nur durch die Brücke des Sauerstoffatoms anhaftende Methylgruppe in directe Verbindung mit dem Benzolkerne treten; ferner muss der Hydroxylwasserstoff und noch ein Wasserstoffatom aus dem Benzolkerne weggenommen werden, und endlich müssen die beiden durch diese Reactionen frei gewordenen Verwandtschaftseinheiten der beiden Sauerstoffatome sich gegenseitig sättigen, um so den Körper $C_6H_2(CH_3)_2\Big\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big>$ zu bilden". Diese Erklärung macht aber die Annahme einer Reihe complicirter und äusserst unwahrscheinlicher Reactionen innerhalb des Kreosolmoleküls nöthig.

Die Hauptresultate dieser Untersuchungen sind folgende:

1) Das rheinische Buchenholztheerkreosot ist ein Gemenge von Verbindungen zweier parallelen Reihen: der Phenole und der sauren Methyläther des Brenzcatechins und seiner Homologen. Da nun die Anfangsglieder beider Reihen in ihren Siedepunkten nicht übereinstimmen, sondern das erste Glied der Guajacolreihe mit dem zweiten Gliede der Phenolreihe correspondirt, so ist es leicht erklärlich, dass der niedrigst siedende Theil des Kreosots nur aus dem ersten Gliede der einen Reihe, nur aus Phenylalkohol besteht:

Phenylreihe.	Siedepunkt.	Guajacolreihe.	Siedepunkt.
$C_6H_5(OH)$ Phenylalkohol	184°	—	—
$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$ Kresylalkohol	203°	$C_6H_4\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases}$ Guajacol	200°
$C_6H_3\begin{cases}OH\\CH_3\\CH_3\end{cases}$ Phlorylalkohol.	220°	$C_6H_3\begin{cases}OH\\CH_3\\OCH_3\end{cases}$ Kreosol.	219°

Alle verschiedenen Arten von Buchenholztheerkreosot scheinen identisch zu

sein; je nachdem man aber höher oder niedriger siedende Destillate derselben untersucht, kommt man auch zu höheren oder niederen Gliedern beider parallelen Reihen.

2) Die von v. G.-B. entdeckten, zuerst als gechlorte Xylone, dann als gechlortes Guajacon und Kreoson angesprochenen Körper, sowie das bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf höher siedendes Kreosot entsehende Phloron, entstehen nicht aus dem Guajacol und dem Kreosol, sondern aus dem bisher unbeachtet gebliebenen Kresylalkohol und Phlorylalkohol.

Das Buchenholztheerkreosot steht in seiner Zusammensetzung den sauren Oelen des Steinkohlentheeres näher, als man bisher annahm. Indess ist in letzterem Guajacol und Kreosol noch nicht aufgefunden worden. Verf. hält es für wahrscheinlich, dass diese aus eigenthümlichen, im Holze vorhandenen Substanzen ihre Entstehung nehmen. (*Ann. Chem. Pharm. CLII. 59.*)

Traubensäure, Ameisensäure, Glykolsäure und Glyoxylsäure, Producte der Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure,

von

W. Heintz.

Wenn man nach der von Debus angegebenen, von Beilstein verbesserten Methode Glycerinsäure darstellt, so treten die in der Ueberschrift genannten Säuren neben Oxalsäure und Glycerinsäure als nicht gasförmige Oxydationsproducte auf. Man schichtet, wie bekannt, über Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. ein gleiches Gewicht Glycerin, welches vorher mit mehr als dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, und überlässt die Flüssigkeiten sich selbst, bis sie sich gleichmässig gemischt haben; dann wird im Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft, mit Wasser verdünnt und mit Bleioxyd nahezu gesättigt, um oxalsaures Bleioxyd unlöslich abzuscheiden, und das glycerinsaure Blei durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein zu erhalten. (A., s. u.) Bei dieser Sättigung verfuhr der Verf. der Art, dass er die rohe Glycerinsäure allmälig mit Bleioxyd versetzte; die durch partielle Sättigung nacheinander erhaltenen Niederschläge wurden gesondert untersucht. Schon das zuerst gefällte Bleisalz war nicht ganz reines oxalsaures Bleioxyd, insofern die nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet, einen Rückstand lieferte, der sich nicht ganz ohne Schwärzung verflüchtigen liess. Bei den folgenden Fällungen war Letzteres in immer höheren Grade der Fall, und bald wurde beim Erhitzen des Rückstandes der Geruch nach gebranntem Zucker deutlich bemerkbar; endlich gab die aus dem Bleisalze abgeschiedene freie Säure mit Gypslösung nicht mehr sofort einen Niederschlag, sondern erst nach längerer Zeit; die kleinen Krystalle, welche sich ausschieden, waren nicht Quadratoktaëder, sondern von prismatischer Form, und wenn auch nur unter dem Mikroskope erkennbar, doch merklich grösser als die des oxalsauren Kalkes. Diese letzteren Partien wurden zur Ermittelung der Natur der Säure benutzt Dieselbe ist leicht krystallisirbar, die Krystalle sind schiefe rhombische Prismen, deren Messung Winkel ergab, welche auch an den Krystallen der *Traubensäure* von de la Provostaye gefunden worden sind. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab die Formel $C_4H_6O_6$ (gef. 31,99 C, 4,13 H; ber. 32,00$_4$ C, 4,00 H), die der krystallisirten 10,80 H_2O (ber. 10,71 H_2O); die des Kalksalzes, $C_4H_6CaO_7$ (gef. 23,56 C, 3,20 H, 19,40 Ca; ber. 23,30 C, 2,91 H, 19,42 Ca).

Die Entstehung von Traubensäure, welche 4 Mol. Kohlenstoff enthält, aus dem Glycerin, das deren nur 3 hat, ist schwer erklärlich. Die Vermuthung, dass eine Verunreinigung des Glycerins und zwar durch Trauben- oder Rohrzucker die Ursache davon hätte sein können, hat sich durch den Versuch nicht bestätigt. — Eine andere Annahme wäre die, dass Traubensäure aus Glycerinsäure und Ameisensäure durch gleichzeitige Oxydation in ähnlicher Weise entstehen könnte, wie Benzoësäure durch gleichzeitige Oxydation von Benzol und Ameisensäure entsteht (Carius):

$$CH_2O_2 + C_6H_6 + O = C_7H_6O_2 + H_2O \text{ und } CH_2O_2 + C_3H_6O_4 + O = C_4H_6O_6 + H_2O.$$

Diese Annahme setzt voraus, dass bei der Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure Ameisensäure entsteht, was, wie Huppert gezeigt (*C.-Bl. 1863. 835*) und der Verf. bei der Untersuchung

direct bestätigt hat, in der That der Fall ist. (Er neutralisirte das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünntes, Glycerin unvollkommen mit kohlensaurem Natron, destillirte, sättigte das Destillat mit Bleioxyd und erhielt ameisensaures Blei). Allein als man syrupartige Glycerinsäure (aus circa $^1/_4$ Pfund glycerinsaures Blei erhalten) mit 60 Gr. Ameisensäure vom spec. Gew. 1,09 und 40 Gr. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 mischte, die Lösung nach vollendeter Reaction eindunstete und den Rückstand mit Kalkmilch fast sättigte, so erhielt man nur oxalsauren Kalk, welcher sich, gut ausgewaschen, beim Glühen nur etwas grau färbte und keinen Geruch nach verbrennendem Zucker ausstiess, auch unter dem Mikroskope nichts von den prismatischen Krystallen des traubensauren Kalkes erkennen liess. Ebenso wenig erhielt man letzteres Salz, als man die ganze Masse des unlöslichen Kalksalzes mit sehr verdünnter Salzsäure auskochte, und die klare Lösung erkalten liess. Hiernach dürfte die obige Annahme von der Entstehung der Traubensäure durch gleichzeitige Oxydation der Glycerin- und Ameisensäure unhaltbar sein, da bei der grossen Menge angewandter Glycerinsäure und der Empfindlichkeit der Reaction wenigstens eine kleine Menge traubensauren Kalkes hätte aufgefunden werden müssen. — Ferner könnte man noch annehmen, dass die Traubensäure aus Glykolsäure (welche, wie sogleich gezeigt werden wird, ebenfalls bei der Oxydation des Glycerins auftritt) entstanden sein könnte, indem 2 Mol. derselben durch Salpetersäure je 1 At. Wasserstoff verlieren, während die Reste zu Traubensäure zusammenträten. Doch auch diese Annahme wurde durch den Versuch nicht bestätigt. — Endlich scheint auch der Gedanke, dass bei der Oxydation des Glycerins selbst die Bestandtheile der Ameisensäure und des Glycerins unter Abscheidung von 2 At. Kohlenstoff einen 4 At. Kohlenstoff enthaltenden Körper bilden, der durch weitere Oxydation in Traubensäure überginge, wenig Wahrscheinlichkeit zu besitzen. Der Verf. hält es schliesslich für möglich, dass das käufliche Glycerin (selbst das reinste) ein Gemenge von analog constituirten Körpern ist, welches vielleicht ausser dem Körper $C_3H_8O_3$ noch einen zweiten, $C_4H_{10}O_4$, enthält, welch letzterer dann ein vierwerthiger Alkohol sein müsste, und als das dritte Glied einer Reihe, $C_nH_{2n+2}O_n$, deren erstes Glied der Glykol, $C_2H_6O_2$, ist, angesehen werden müsste. Dieser hypothetische Körper würde sich durch Oxydation von 4 H und Aufnahme von 2 O in Traubensäure umwandeln können.

Die Entstehung der *Glykolsäure* bei der Oxydation des Glycerins wurde durch Untersuchung der Mutterlauge von der Krystallisation des glycerinsauren Bleies (A. s. o.) erwiesen. Diese, welche noch glycerinhaltig war, wurde von demselben durch wiederholte Behandlung mit Alkohol befreit, wodurch man schliesslich eine lösliche Masse erhielt, aus der durch Schwefelwasserstoff das Blei abgeschieden wurde; das Filtrat mit Kalk gesättigt, giebt ein krystallisirendes Salz, welches, da es der Analyse zufolge, noch glycerinsauren Kalk enthielt, durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollständig gereinigt wurde, bis man einen Körper von der Zusammensetzung des glykolsauren Kalkes, $C_4H_6CaO_6$, erhielt (gef. bei 160—165° getr. 25,99 C, 3,45 H, 20,19 Ca; ber. 25,26 C, 3,16 H, 21,05 Ca; gef. im krystallisirten Salze 27,23, ber. 27,48 H_2O). Das Kalksalz wurde darauf noch in das Kupfersalz verwandelt, welches bei der Analyse 22,5 C, 3,1 H, 29,6 Cu ergab (ber. 22,5 C, 2,8 H, 29,7 Cu). Dass Ameisensäure unter den Oxydationsproducten des Glycerins sich findet, wurde bereits erwähnt, und dass auch Glyoxylsäure als intermediäres Oxydationsproduct sich findet, ist durch folgenden Versuch erwiesen. Die aus 30 Gr. reinem glykolsauren Kupfers dargestellte Glykolsäure wurde mit 8 Gr. Salpetersäurehydrat im Wasserbade zur Trockne verdampft und das Product unvollkommen mit Kalk gesättigt. Nach 24 Stunden hatte sich aller oxalsaure Kalk abgesetzt, die Flüssigkeit aber schied beim Kochen noch eine bedeutende Menge kleiner mikroskopischer Krystalle von oxalsaurem Kalke ab. Da nun die Glykolsäure selbst zu den Oxydationsproducten des Glycerins gehört, so darf die Glyoxylsäure ebenfalls als ein Oxydationsproduct desselben angesehen werden. — Die Vorgänge bei der Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure erklären sich leicht aus der Formel der Glycerinsäure:

$$\left\{\begin{array}{l} CO.OH \\ CH.OH \\ CH_2.OH \end{array}\right.$$

; es schwindet zunächst das mittlere Glied, welches durch Aufnahme von 1 O in Ameisensäure übergeht, und hierbei treten die beiden äusseren Glieder zu Glykolsäure zusammen; diese wird dann successive in Glyoxylsäure und Oxalsäure umgewandelt. Nur die Bildung der Traubensäure bleibt unerklärt. Die oben ausgesprochene Vermuthung des Verf.'s von der Anwesenheit eines 4 At. Kohlenstoff enthaltenden Alkohols, $C_4H_{10}O_4$, im Glycerin, ist noch durch den Versuch zu bestätigen. (*Ann. Chem. Pharm. CLII. 325.*)

Kleine Mittheilungen.

Darstellung von Zinkäthyl; nach B. Rathke. Die Darstellung von Zinkäthyl nach der Methode Beilstein's und Alexeyeff's wird ausserordentlich erleichtert, wenn man der Mischung von Jod und Zink (mit oder ohne Zinknatrium) ganz wenig Zinkäthyl von einer früheren Darstellung hinzufügt. Die Bildung des Zinkäthyljodids vollendet sich dann bei gelindem Erhitzen auf dem Wasserbade bereits in etwa $^1/_2$ Stunde, während sie sonst 6—8 Stunden erfordert. Bei Anwendung von 2 Gr. Zinkäthyl auf 100 Gr. Aethyl wurde die Reaction, nachdem sie einmal begonnen hatte, so lebhaft, dass das Jodäthyl in heftiges Sieden gerieth und der Kolben, in dem sich die Mischung befand, gekühlt werden musste. Es ist also rathsam, die Menge des Zinkäthyls noch geringer zu nehmen. Es genügt schon ein Gefäss, in dem sich Zinkäthyl befunden, mit etwas Jodäthyl auszuspülen, und dieses, welches in einem zugeschmolzenen Röhrchen aufzubewahren ist, bei einer späteren Bereitung mit zu verwenden. *(Ann. Chem. Pharm. CLII. 220.)*

Einwirkung von Wasserstoff auf Perchlormethan; von G. Städeler. Nach Beobachtungen von Regnault und Geuther geht Perchlormethan (Zweifach-Chlorkohlenstoff) durch Einwirkung von nascirendem Chlorwasserstoffe unter Substitution von Cl durch H in Chloroform über: $CCl_3Cl + H_2 = HCl + CCl_4H$. Dagegen wird, wie der Verf. gefunden, durch Erhitzen desselben mit freiem Wasserstoffe kein Chlor durch Wasserstoff substituirt, sondern nur 1 Cl entzogen, worauf dann unter Verkettung zweier Kohlenstoffatome Perchloräthan (Kohlentrichlorid) $CCl_3.CCl_3$ entsteht:

$$2\begin{cases}CCl_3\\Cl\end{cases} + H_2 = 2\,HCl + \begin{cases}CCl_3\\CCl_3.\end{cases}$$

Man erhält diesen Körper, wenn man Wasserstoff, der mit Perchlormethandämpfen beladen ist, durch ein schwach glühendes, mit Glasscherben gefülltes Verbrennungsrohr leitet, in Form von Krystallen, die zwischen 160 und 161° schmelzen und alle Eigenschaften des Perchloräthans zeigen. Dieselben kleiden die Vorlage aus, können aber bei unvorsichtiger Leitung der Operation wieder verschwinden, indem sich ein flüssiger Körper condensirt, der die Krystalle löst. Da das Perchloräthan bei stärkerer Glühhitze in Chlor und Perchloräthylen (Einfach-Chlorkohlenstoff) zerfällt, [$CCl_3.CCl_3 = Cl_2 + CCl_2.CCl_2$], so könnte das flüssige Product möglicherweise diesen Körper, wohl auch Chloroform enthalten. Indess wurde die Abwesenheit beider durch Versuch dargethan. *(Ann. Chem. Pharm. VIII. 168.)*

Ueber die Ausscheidung des Harnstoffs durch die Nieren, von N. Gréhant. Verf. hat Untersuchungen angestellt über die Frage, ob die Nieren den Harnstoff blos absondern, oder ob sie sich, wie in der letzten Zeit wiederholt behauptet worden ist, auch an der Bildung des Harnstoffs betheiligen. Zur Bestimmung des Harnstoffs bediente er sich eines eigenthümlichen Verfahrens. Die Flüssigkeit, in welcher der Harnstoff bestimmt werden sollte, wurde mit der Geissler'schen Quecksilberpumpe gasfrei gepumpt, wenn sie alkalisch reagirte, nach Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure; war dies geschehen, so liess man eine Lösung von Millon'schem Reagens zu der Flüssigkeit treten, sammelte die sich entwickelnden Gase über Quecksilber, bestimmte die Kohlensäure durch Absorption mit Kalihydrat, dann die kleine Menge des beigemischten Stickoxyds über Wasser mit Eisenvitriol und betrachtete den Gasrückstand als Stickstoff. Bei der Zersetzung von 0,050 Grm. Harnstoff wurden erhalten 20,5 C.-C. Kohlensäure bei 11,5° und 743,7 Mmtr. (= 19 C.-C. trocken bei 0° und 760 Mmtr.) und 21,0 C.-C. Stickstoff; 19 C.-C. entsprechen aber (19 × 0,002683) 0,051 Grm. Harnstoff. Wird durch das Millon'sche Reagens blos Harnstoff zersetzt, so muss das erhaltene Vol. Kohlensäure gleich dem des Stickstoffs sein. Unterwirft man Harn dieser Analyse, so sind die Vol. Kohlensäure und Stickstoff vollkommen gleich.

Die gestellte Frage suchte Verf. nun in der Weise zu beantworten, dass er den Harnstoffgehalt des Blutes von Hunden erst im gesunden Zustande und dann nach Exstirpation der Nieren oder nach Unterbindung der Ureteren bestimmte. Es wurde den Hunden mittels einer Spritze ein bestimmtes Vol. arterielles Blut entzogen, das Blut zur Abscheidung des Fibrins geschüttelt, dann mit dem doppelten Vol. Alkohol von 90° gemischt und das Gerinnsel am anderen Tage in einer kupfernen Form scharf ausgepresst, der Presskuchen (ungefähr 12 Grm. von 28 [25?] Grm. Blut) nochmals mit einer dem Gewichte des frischen Blutes gleichen Menge Alkohol, mit welchem vorher die Flasche ausgespült wurde, zerrieben und in demselben Tuche abermals abgepresst. Der Alkohol wurde verdunstet, der gelblich weisse, nur eine Spur Eiweisssubstanz enthaltende Rückstand in Wasser gelöst und der Analyse unterworfen. Aus 25 Grm Carotidenblut eines Hundes wurden so 5,9 C.-C. CO_2 und 5,9 C.-C. N erhalten. Sechs Presskuchen von je 12 Grm. wurden zusammen nochmals derselben Behandlung unterworfen und gaben noch 0,005 Grm. Harnstoff, woraus Verf. schliesst, dass durch sein Verfahren dem Blute aller Harnstoff entzogen wird.

Die Resultate von *nephrotomirten* Hunden waren folgende: 1) Hund, 20 Kgrm. schwer, seit 2 Tagen hungernd; in 100 Grm. Blut gefunden vor der Nephrotomie 0,026 Grm. Harnstoff, 3 St. nach derselben 0,045, 27 St. nach ders. 0,206 Grm. — 2) Hungernder Hund, 13,2 Kgrm. schwer. Vor der Operation 0,0880 p. c. Harnstoff, 3 St. 40 Min. nach ders. 0,0932 p. c., 21 St. 20 Min. nach ders. 0,2518 p. c., 27 St. nach ders. 0,2760 p. c. — 3) In der Verdauung begriffener Hund. Vor der Operation 0,074 p. c., 4 St. 45 Min. nach ders. 0,106 p. c.; 21 St. nach der Operation wurde der

Hund todt gefunden, das Blut aus dem Herzen enthielt 0,167 p. c. Harnstoff. Aus den Zahlen, welche VALENTIN für den Gehalt des Hundes an Blut, und welche VOIT und BISCHOFF für die Harnstoffabsonderung beim Hunde gefunden haben, berechnet Verf., dass seine Hunde genau so viel Harnstoff gebildet haben müssten, als nach der Ausscheidung der Nieren im Blute mehr gefunden wurde. — Anderen Hunden wurden die *Harnleiter unterbunden*. Ein 24 Kgrm. schwerer hungernder Hund hatte vor der Operation 0,065 p. c. Harnstoff im Blute, 19 St. nach derselben 0,171 p. c. — Bei einem zweiten Hunde wurde ein ähnliches Resultat erhalten.

Aus weiteren Versuchen schliesst Verf., dass die Niere nach Unterbindung der Ureteren zu functioniren aufhört. Einem Hunde wurde nur der linke Harnleiter unterbunden. Nach 48 St. konnte aus der linken Nierenvene kein Blut gewonnen werden; die im ausgedehnten linken Harnleiter enthaltene Flüssigkeit stand unter einem Drucke von 14 Mmtr. Quecksilber. Die Niere hatte also kurze Zeit nach der Operation noch Harn secernirt, später nicht mehr. — Bei einem anderen Hunde fand sich einen Monat nach der Unterbindung des linken Ureters der Gang wieder hergestellt; aber, wie das Nierenbecken, mit Eiter erfüllt, und die Substanz der Niere war fast vollständig zerstört.

In venösem Nierenblute, das unter nur geringer Behinderung der Circulation gewonnen war, fand Verf. 0,041 p. c. Harnstoff, während das arterielle Blut desselben Thieres 0,052 p. c. enthielt; wurde beim Sammeln des venösen Blutes ein noch grösseres Hinderniss gesetzt, so sank der Harnstoffgehalt des venösen Blutes etwa auf die Hälfte des Gehaltes des arteriellen an Harnstoff. Verf. schliesst hieraus, dass bei völlig freier Circulation in der Nierenvene der Harnstoffgehalt der beiden Blutsorten sich in noch geringerem Grade unterscheiden würde, als im ersten Falle; immerhin würde er aber bestehen. — Würde der Harnstoff von der Niere selbst gebildet, so müsste sich derselbe im Blute der Nierenvene bei Unterbindung des Ureters aufhäufen und dieses mehr Harnstoff enthalten, als das Blut der Nierenarterie; es wurde aber 28 St. nach Unterbindung beider Uretern im arteriellen und im venösen Blute einer Niere gleichviel, nämlich 0,157 Grm. Harnstoff gefunden. *(Ann. sc. nat., Zool., [5.] XII. 398. 1869.)*

Die Trennung der Ameisensäure von anderen Gliedern der Fettsäurereihe, namentlich Essigsäure, lässt sich nach C. BARFOED durch Bleioxyd bewirken. Die gegebene Mischung, in welcher man der Einfachheit wegen die beiden Säuren als im freien Zustande vorhanden annimmt, wird mit dem Bleioxyde erwärmt. Sobald die alkalische Reaction deutlich hervorgetreten ist, wird die Behandlung abgebrochen, um die Bildung des in Weingeist schwer löslichen dreibasisch essigsauren Bleioxydes zu vermeiden. Darauf wird die von dem Ungelösten getrennte Flüssigkeit mit 5—6 Mal soviel Weingeist gemischt und in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden hingestellt. Das ameisensaure Bleioxyd schlägt sich nieder, wogegen das essigsaure gelöst bleibt. Aehnlich wie die Essigsäure verhalten sich auch die übrigen Glieder der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$. Verf. hat Versuche mit Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure angestellt und gefunden, dass sie alle durch Kochen mit Wasser und Bleioxyd eine alkalische Reaction annehmen, und dass die gebildeten Lösungen die alkalische Reaction durch Mischen mit Weingeist und Stehenlassen nicht verlieren. *(Journ. prakt. Chem. CVIII. 14.)*

Trennung der Zirkonerde von Titansäure; von G. STREIT und BENNO FRANZ. Von den bis jetzt bekannten Methoden ist die von Pisani (Reduction durch Zink und Titrirung des Titansesquioxydes mittels Chamaeleon) die beste. Sie lässt jedoch immer noch, selbst bei Befolgung aller vorgeschriebenen Handgriffe einen Fehler, der bis zu 5 p. c. anwachsen kann, zu. Die von HERMANN angegebene Methode ist ebenfalls unvollkommen, wie Verff. darthun. Sie selbst gründen ihre Methode auf die Trennung des Eisens von der Titansäure mittels Essigsäure. Es wurde eine schwefelsaure Titanlösung (4,23 Gr. TiO_2, 0,188 Gr. FeO, 0,062 Gr. Fe_2O_3) mit einer schwefelsauren Lösung von geglühter Zirkonerde (0,618 Gr.) gemischt und die Mischung mit etwa dem gleichen Vol. Essigsäure gekocht. Die Titansäure fällt vollständig aus, während alles Zirkon und Eisen gelöst bleibt. Man fand 4,212 Gr. TiO_2, so dass der Fehler 0,4 p. c. beträgt. Im Filtrate wurden Zirkonerde und Eisen mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gab nach dem Glühen 0,896 Gr. $Zr_2O_3 + FeO_3$. Das Eisen aus der Titansäurelösung (auf Eisenoxyd ber. = 0,271 Gr.) hiervon abgezogen, giebt 0,625 Gr. Zr_2O_3, d. h. ein Plus von 0,012 = 1,95 p. c. Die Verff. heben hervor, dass man nur mit schwefelsauren Lösungen arbeiten darf, weil mit Sicherheit nur aus ihnen alle Titansäure fällt *(Journ. prakt. Chem. CVIII. 75.)*

Untersuchungen über die Feuerbeständigkeit der Thone; von Dr. ENGELB. RICHTERS. Die Hauptresultate dieser Untersuchungen sind: 1) Die Feuerbeständigkeit eines Thones wird nicht durch den Gehalt an Thonerde wesentlich und in erster Reihe bestimmt. 2) Durch den bedeutenden Gehalt an Kieselsäure allein ist das Schmelzen eines Thones nicht zu erklären. 3) Das Schmelzen eines Thones in hoher Temperatur wird nicht allein und hauptsächlich bedingt durch die Menge der in ihm enthaltenen Flussmittel. 4) Die Schmelzbarkeit eines Thones hängt vielmehr von den Gewichtsmengen und Verhältnissen ab, in denen Kieselsäure und Flussmittel in ihm vorkommen. 5) Der Einfluss der verschiedenen Flussmittel auf die Schmelzbarkeit der Thone ist ein quantitativ verschiedener. 6) Durch das gleichzeitige Vorkommen verschiedener Flussmittel

in einem Thone wird der Einfluss jedes einzelnen auf die Schmelzbarkeit des Thones nicht erhöht. 7) Aequivalente Mengen der als Flussmittel auftretenden Basen äussern auf die Schmelzbarkeit der Thone mit gleichem Thonerde- und Kieselsäuregehalt einen gleichen Einfluss. 8) Die Gewichtsmenge der Flussmittel, durch welche die Feuerbeständigkeit von Thonen verschiedener Zusammensetzung in gleicher Weise beeinträchtigt wird, nimmt erheblich ab, aber nicht in gleichmässig gesteigertem Verhältnisse mit dem höheren Gehalte an Kieselsäure. *(Inauguraldissertation, Breslau.)*

Darstellung des übermangansauren Kalis; nach G. Städeler. Um den bei der Umwandlung des mangansauren Kalis in übermangansaures eintretenden Verlust an Mangansäure zu umgehen, empfielt der Verf. in die Lösung des ersteren Chlor einzuleiten, bis man an dem Farbenwechsel die Vollendung der Reaction erkennt, $MnK_2\Theta_4 + Cl = KCl + MnK\Theta_4$. Man übergiesse zu diesem Zwecke das rohe mangansaure Kali in gepulvertem Zustande in einem Kolben mit dem gleichen Gewichte Wasser, lasse es einige Stunden aufweichen, dann setze man nochmals die gleiche Menge Wasser hinzu und leite Chlor ein. Nachdem die Flüssigkeit rein roth geworden, verdünne man mit dem vierfachen Vol. Wasser und verdampfe die geklärte oder durch Glaspulver filtrirte Lösung über freiem Feuer auf ungefähr $^1/_5$ ihres Volumens, worauf das übermangansaure Kali grössten Theils anschiesst. Durch einmaliges Umkrystallisiren wird das Salz völlig rein und in grossen Krystallen erhalten. Nach Versuchen, die auf des Verf.'s Anordnung von Kind und Klüger angestellt wurden, beträgt die durchschnittliche Ausbeute 90 p. c. vom Gewichte des angewandten Braunsteins. *(Journ. prakt. Chem. CIII. 107.)*

Saures äpfelsaures Kalium erhält man nach H. Kämmerer, wenn man eine Lösung von Aepfelsäure in zwei gleiche Theile theilt, den einen mit kohlensaurem Natron neutralisirt, den anderen hinzufügt und im Wasserbade eindampft. Man erhält ein Salz in luftbeständigen Krystallen nach der Formel $2[K(C_4H_5\Theta_5)] + 3^1/_2H_2\Theta$ (gef. 19,27—19,30—19,25 K und 15,84 $H_2\Theta$; ber. 19,24 K und 15,46 $H_2\Theta$.) Das Salz erleidet bei 100° keinen bemerkenswerthen Gewichtsverlust und zersetzt sich über 170° unter schwacher Bräunung. *(Journ. prakt. Chem. CIII. 190.)*

Ein Schmelzproduct aus Pompeji, befindlich in der Sammlung des Gymnasiums der Neustadt zu Prag, besteht nach einer Analyse von Milan Nevole aus 0,08 Kiesel, 1,12 Blei, 55,04 Kupfer, 29,56 Eisen, 3,53 Antimon und 10,67 Zink; spec. Gew. 6,66 bei 18°. *(Journ. prakt. Chem. CVI. 312.)*

Erkennung und Unterscheidung der Krappfarbstoffe für sich und auf Geweben; von W. Stein. Werden mit Krapp gefärbte oder gedruckte Stoffe kurze Zeit in einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Thonerde gekocht, so erhält man eine in durchgehendem Lichte rothe, in auffallendem Lichte einen mehr oder minder starken Stich ins Blaue zeigende, goldgrün fluorescirende Lösung. Die Fluorescenz rührt nur vom Purpurin her. Das Alizarin lässt im Strahlenkegel einer Lupe nur eine sehr schwache Fluorescenz erkennen und auch diese scheint durch eine geringe Beimengung von Purpurin bedingt zu sein. Auch wird die schwefelsaure Thonerde durch Alizarin nicht so lebhaft gefärbt und das Alizarin scheidet sich binnen ungefähr 12 Stunden wieder aus, während das Purpurin noch mehrere Tage in Lösung bleibt. Verf. hat in keiner Krappsorte und keinem Krapppräparate das Purpurin vermisst und da sich nun nach seinem Versuche das Purpurin noch schneller mit der Faser verbindet, als das Alizarin so lässt sich, das Krapproth durch sein Verhalten gegen schwefels. Thonerde sicher von allen anderen rothen Zeugfarben unterscheiden. Das Alizarin lässt sich neben dem Purpurin im gewöhnlichen Krapproth und im Türkischroth, unter Benutzung der Beobachtung von Schunck, ohne Schwierigkeit erkennen, wenn man mit einer Lösung von kohlensaurem Kali wiederholt und so lange auskocht, bis die Flüssigkeit nicht merklich mehr gefärbt ist und auf diese Weise die Purpurin-Thonerde abzieht. Der Rückstand wird mit heissem Wasser gespült und mit Barytwasser erwärmt. Das Alizarin giebt sich schon dadurch zu erkennen, dass der Stoff nach dem Auskochen mit kohlensaurem Kali nicht gebleicht erscheint; seine Anwesenheit wird bestätigt, wenn die rückständige Farbe des Stoffes durch Erwärmen mit Barytwasser in Violet übergegangen ist. Uebrigens lässt sich das Alizarin durch salzsäurehaltigen Alkohol leicht abziehen und weiter untersuchen. *(Polyt. C.-Bl. 1870. 415.)*

Als Ersatz für Thierkohle schlägt Facilides vor, gut geglühte und trockene Holzkohle in einem geräumigen Tiegel mit rohem Thieröle (Oleum animale foetidum) stark anzufeuchten, einige Zeit stehen zu lassen, darauf gelinde und steigend stärker zu erwärmen. Sobald das anfängliche Aufsteigen nachgelassen, wird der Tiegel verschlossen und zum Glühen erhitzt; nach dem Erkalten wird die Kohle grob gepulvert. *(Archiv f. Pharm. [2.] CXLI. p. 121.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 21. Chemisches Central-Blatt. 25. Mai 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

E. Renou weist nach, dass die Uebereinstimmung der Angaben von Laplace und Lavoisier über die *spec. Wärme des Eises (C.-Bl. 1870. 213)* mit denen späterer Forscher nur eine zufällige ist; Lavoisier hat sein Normalthermometer nach unrichtigem Principe construirt, wie denn überhaupt die besten Thermometer der damaligen Zeit nicht genau waren, so dass Cassini (1789) an der Möglichkeit, übereinstimmende Thermometer darzustellen, überhaupt zweifelte. *(C. r. LXX. 929.)* — * E. Reitlinger und M. Kuhn haben sich bei einer Untersuchung der Spectren negativer Elektroden und lange gebrauchter Geissler'schen Röhren u. a. aufs Evidenteste davon überzeugt, dass das *zweite Wasserstoffspectrum* Wüllner's vom Stickstoffspectrum gänzlich verschieden ist. *(Wien. Anz. 1870. 82.)* — *Faye, Die neuen Beobachtungen Wüllner's über die Spectren der einfachen Gase. *(C. r. LXX. 890.)* — Nach A. Ditte beträgt die

	für das Aeq.	für das Grm.
Verbrennungswärme des Jods (zu Jodsäureanhydrid)	+ 13960,00	+ 110,00 Cal.
Lösungswärme des Jodsäureanhydrids	— 951,23	— 5,7 „
„ „ Jodsäurehydrats	— 2240,48	— 12,7 „
Contractionswärme des Jodsäurehydrats	+ 1135,73	+ 6,45 „
Verbindungswärme des Jodsäureanhydrids mit Wasser	+ 153,52	+ 0,6 „

Die Verbrennungswärme des Jods wurde indirect ermittelt, nämlich durch Bestimmung der Wärme, welche bei der Oxydation des rothen Phosphors durch eine Jodsäurelösung frei wird, wobei alle erforderlichen Correctionen angebracht wurden. *(C. r. LXX 935.)* — Berthelot bestätigt die Angabe von Lallemand *(C.-Bl. 1870. 130)*, dass der in Schwefelkohlenstoff gelöste Schwefel unter dem Einflusse des Sonnenlichts in amorphen Schwefel verwandelt wird, und fügt hinzu, dass diese Umwandlung auch durch das elektrische, durch einen Spiegel conc. Licht bewirkt wird. Sie geschieht auch, wenn man unterhalb 130° geschmolzenen Schwefel langsam erkalten lässt und während dem der Sonne aussetzt, wobei sich seine Oberfläche mit einer Haut amorphen Schwefels bedeckt; im Schatten findet diese Umwandlung nicht statt. Diese Umwandlung des in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefels kann man verhindern, wenn man die Flüssigkeit mit einem Körper sättigt, welcher die entgegengesetzte Wirkung hat, z. B. Schwefelwasserstoff. In fester Form wird der oktaëdrische Schwefel durch die Sonne nicht verändert. Verf. hat nun die *bei der Umwandlung des Schwefels in die amorphe*

Modification auftretenden Wärmeverhältnisse ermittelt. Bei der Lösung von 1 Grm. oktaëdrischem Schwefel in Schwefelkohlenstoff werden 12,8 Cal. (grösste Abweichung 1 Cal.) absorbirt; die Schmelzwärme des oktaëdrischen Schwefels beträgt nach Person für das Grm. 9,4 Cal. Bei 112° verwandeln sich die unlöslichen Schwefel in gewöhnlichen unter Entwickelung von soviel Wärme, dass die Masse weich wird und theilweise schmilzt. In Berührung mit einer Schwefelwasserstofflösung benetzt sich der amorphe Schwefel allmälig, wird weiss und fällt in Flocken zu Boden, die sich vollständig in Schwefelkohlenstoff lösen und deren Lösung oktaëdrischen Schwefel hinterlässt. 1 Th. Schwefelwasserstoff wandelt so 20—30 Th. Schwefel um. Diese Umwandlung ist mit einer Wärmeentwickelung verbunden, geschieht aber so langsam, dass sich die Wärme nicht messen lässt. Sie verläuft aber binnen 30—40 Min., wenn man der Schwefelwasserstofflösung 0,1 Alkohol zufügt, wodurch der Schwefel leichter benetzt wird. Bei dieser Umwandlung entwickelt 1 Grm. amorpher Schwefel 2,7 Cal. Der ausgeschiedene Schwefel ist aber verschieden vom oktaëdrischen; er besitzt die Form des amorphen Schwefels, fängt nach wenig Stunden an krystallinisch zu werden und hat sich binnen einigen Wochen ganz in Krystalle verwandelt; seine Lösungswärme beträgt — 15,4 Cal., wobei der Schwefelwasserstoff ohne Einfluss ist, denn 1 Grm. oktaëdrischer Schwefel braucht zur Lösung in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Schwefelwasserstoff 12,7 Cal., der durch Schwefelwasserstoff veränderte Schwefel, nachdem er krystallinisch geworden war, 13,1 Cal. Verf. nennt diese neue Modification des Sch. *löslichen amorphen Schwefel*. Die Umwandlung von 1 Grm. desselben in oktaëdrischen Schwefel braucht 2,6 Cal., woraus folgt, dass die Umwandlung des unlöslichen Schwefels in oktaëdrischen ohne Wärmeerscheinungen vor sich geht. Nach Mitscherlich entwickeln sich bei der Umwandlung von 1 Grm. prismatischem Schwefel in oktaëdrischen 2,3 Cal., demnach bei der Umwandlung des prismatischen in amorphen löslichen ungefähr 5 Cal. Unlöslicher Schwefel entsteht auch beim Erkalten geschmolzenen Schwefels in Berührung mit schwefliger Säure oder salpetriger Säure. Das Licht verrichtet bei der Umwandlung des Schwefels, wie in den meisten seiner Wirkungen, keine eigentliche Arbeit, es regt die Reaction blos an. *(C. r. LXX. 941.)*

* Fr. Rüdorff giebt eine Methode an, nach welcher der *Gehalt* der concentrirten *Essigsäure an Säure* durch Ermittelung der Erstarrungstemperatur bestimmt wird. — G. Krämer und A. Pinner haben *Chlor auf Aldehyd* einwirken lassen; Wurtz hatte bei der Behandlung von Chlor mit überschüssigem Aldehyd Chloracetyl und einen Körper $C_6H_7ClO_2$ erhalten. Beim Einleiten von Chlor in Anfangs gekühlten, später im Wasserbade erwärmten Aldehyd am Rückflusskühler schied sich erst etwas (1/2 p. c.) Metaldehyd ab, der sich wieder löste; die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit war dicklich und gewöhnlich dunkelbraun; während der Reaction entweicht Salzsäure; auf dem nach dem Erkalten noch flüssigen Producte schwimmt eine Lösung von Salzsäure in Wasser; das Product siedet zwischen 90 und 200°, die Hauptmenge geht bei 160—180° über, und es bleibt viel Kohle zurück. Chloracetyl (Siedep. 55°) war nicht nachweisbar; Wurtz hat auf das Chloracetyl aus der Gegenwart von Essigsäure geschlossen, deren Bildung sich aber aus der Oxydation des überschüssigen Aldehyds erklärt. Durch Fractioniren der ursprünglichen Flüssigkeit oder der nach dem Schütteln mit conc. Schwefelsäure aufschwimmenden Schicht erhält man eine bei 163—165° siedende, farblose, ölige Flüssigkeit, die lebhaft Wasser anzieht, mit Wasser eine krystallinische Verbindung giebt und sich auch mit Alkohol verbindet; Verff. betrachten sie als *Krotonchloral*, $C_4H_5Cl_3O$ (gef. 27,28 p. c. C und 2,82 H, 27,56 C und 3,07 H, 26,98 C und 2,49 H, 61,11 und 60,4 Cl; ber. 27,66 C, 1,71 H, 61,83 Cl; Dampfdichte gef. 86,01, ber. 86,75; für Butylchloral ber. 27,35 C, 2,85 H, 60,68 Cl; Dampfdichte 87,75). Das Chlor substituirt im Aldehyd erst Chlor, die entstehende Salzsäure condensirt den übrigen Aldehyd zu Krotonaldehyd, $CH_3 - CH = CH - COH$ und dieser wird in das neue Chloral verwandelt; ob sich daneben auch gewöhnliches Chloral bildet, ist unentschieden. Das mit Wasserdämpfen sehr leicht destillirende Hydrat des neuen Chlorals, $C_4H_3Cl_3O + H_2O$ (gef. 24,84 p. c. C, 3,70 H und 54,80 Cl; ber. 25,06 C, 2,61 H und 55,60 Cl), bildet aus Wasser umkrystallisirt blendend weisse, seidenglänzende, sehr dünne Blättchen, löst sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol; Schmelzp. 78°. Beim Behandeln mit Alkalien selbst in der Kälte zersetzt sich das Chloral in Ameisensäure, Salzsäure und einen schweren öligen Körper, $C_3H_3Cl_3$ (gef. 64,2 und 64,5 p. c. Cl, ber. 65,1; Dampfdichte gef. 55,6 und 56,4, ber. 54,5); derselbe siedet trocken bei 79—80°, er zersetzt sich in kurzer Zeit spontan in Salzsäure und eine nach Phosgen riechende Substanz, löst Brom auf ohne sich zu färben und giebt dabei eine schwere, ölige, bei etwa 190° nicht ganz ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit. In Lösung von 2 Th. rauchender Salpetersäure wird Krotonchloral in *Trichlorkrotonsäure*, $C_4H_3Cl_3O_2$ (gef. 25,32 p. c. C, 2,51 H, 56,30 Cl; ber. 25,33 C, 1,58 H, 56,20 Cl), verwandelt, die bei 234—236° siedet und allmälig krystallinisch erstarrt. Sie giebt schön krystallisirende Salze (z. B. mit Kali) und löst sich schwer in Wasser. Verff. waren ferner zu der Ansicht gekommen, dass die Bildung von *Krotonaldehyd* bei der Einwirkung von Aethylidenchlorid auf Aldehyd (Paternò und Amato) nicht nach der Gleichung $CH_3 - COH + CH_3 - CHCl_2 = C_4H_6O + 2HCl$ erfolgt, sondern das Chlor-

äthyliden dabei unverändert bleibt; Kekulé *(C.-Bl. 1870. 162)* hatte darauf angegeben, dass beim Erhitzen von Chloräthyliden mit Aldehyd auf 140° überhaupt kein Krotonaldehyd entsteht. Bei 12stündigem Erhitzen von Chloräthyliden mit Aldehyd auf 130—140° haben nun Verff. jedesmal geringe Mengen von Krotonaldehyd, ohne eine Spur Salzsäure, erhalten; zugleich krystallisirte häufig reichlich Metaldehyd, und es scheint dann der Krotonaldehyd in grösserer Menge aufzutreten. Bei 180° wird das Chloräthyliden zersetzt (tritt Salzsäure auf) und bildet sich eine weit beträchtlichere Menge von Krotonaldehyd, höchst wahrscheinlich bleibt aber die Condensation des Aldehyds beim Krotonaldehyd nicht stehen; in zahlreichen Versuchen siedete der Röhreninhalt bis 160° und darüber. *(Ber. ch. Ges. III. 383.)*

Beim Erhitzen von *Triäthylphosphin* mit einem Ueberschusse von *Monochloressigsäure* oder *Monochloressigäther* auf 100° findet nach A. Cahours und H. Gal lebhafte Reaction statt und der Röhreninhalt erstarrt krystallinisch. Das Product aus dem Aether giebt ein in Wasser lösliches, in Alkohol und in Aether fast unlösliches Platinsalz in gelben Schuppen, das Platinsalz der (dem Oxyneurin entsprechenden) Verbindung aus der Säure bildet orangegelbe Nadeln. — Erhitzt man wässerige *Platinchloridlösung* mit einem geringen Ueberschusse von *Triäthylphosphin* zum Sieden, so verschwindet der Anfangs entstandene rothe Niederschlag wieder und die Flüssigkeit scheidet bei der Concentration gelbe Krystalle ab, die sich ziemlich leicht in heissem Alkohol und in Aether, kaum in kaltem Alkohol lösen und aus Alkohol in zerreiblichen schwefelgelben Prismen, aus Aether in grossen, durchsichtigen, bernsteingelben, schiefen, rhombischen (Des Cloizeaux, *C. r. LXX. 970)* Prismen krystallisiren; nebenbei tritt in wechselnden Mengen eine weisse in Aether unlösliche Substanz auf. Die gelben Krystalle sind $P(C_4H_5)_3PtCl$ (gef. 28,05—28,43 C, 5,86—6,12 H, 13,74 u. 14,05 Cl, 37,69–38,75 Pt; ber. 28,63 C, 5,96 H, 14,11 Cl, 38,97 Pt) und entstehen nach $2P(C_4H_5)_3 + 2PtCl_2 = P(C_4H_5)_3Cl_2 + 2P(C_4H_5)_3PtCl$. Wird eine alkoholische Lösung dieses Körpers mit einer alkoholischen Lösung von Bromkalium oder Jodkalium, Kaliumsulphhydrat essigsaurem Kali erhitzt, so scheidet sich allmälig Chlorkalium ab und die Flüssigkeit giebt beim Verdunsten Krystalle, in welchen das Chlor durch Brom etc. ersetzt ist. Das Bromür bildet schön gelbe, stark glänzende Prismen, das Jodür hellorangefarbene Prismen, das Sulphhydrat lange, bernsteingelbe, durchsichtige Nadeln, das Sulphür eine pechartige Masse, das essigsaure Salz schön durchsichtige, ziemlich grosse, fast farblose Prismen. Das Chlorid löst sich in Wasser sofort bei Zusatz von Triäthylphosphin, und die schnell concentrirte Lösung setzt Nadeln ab, welche selbst nach dem Trocknen eine gewisse Weichheit besitzen, und sich unmittelbar nach ihrer Darstellung völlig, einige Zeit nach ihrer Darstellung aber unter Hinterlassung eines reichlichen weissen Rückstandes in kaltem Wasser lösen; der weisse Körper, welcher mit dem oben erwähnten identisch ist, erscheint auch, wenn man die Lösung einige Zeit kocht. Er löst sich nicht in Wasser, aber in siedendem Alkohol und krystallisirt aus demselben in kleinen Prismen, welche dieselbe Zusammensetzung haben, wie der gelbe Körper (gef. 28,33—28,45 C, 5,92—6,04 H, 13.91 und 14,08 Cl, 37,93—38,66 Pt). Der weisse Niederschlag entsteht auch, wenn man Triäthylphosphin zu einer Lösung der gelben Krystalle in wasserfreiem Aether tröpfelt. Die gelbe Verbindung kann man auch bei einiger Vorsicht direct aus Triäthylphosphin und Platinchlorür erhalten. Die gelbe und die weisse Verbindung absorbiren beide ein Mol. Brom; die Bromverbindung des gelben Körpers bildet kleine orangerothe, in Alkohol selbst beim Sieden kaum lösliche Krystalle. Jod verhält sich ebenso und giebt in langen, gelben, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Producte. Beim Erhitzen der gelben Verbindung mit alkoholischer Lösung des gewöhnlichen Ammoniaks oder zusammengesetzter Ammoniake erhält man schöne krystallinische Producte. Die beschriebenen Verbindungen lassen sich als Analoge des grünen Magnus'schen Salzes $NH_3,PtCl$ betrachten. *(C. r. LXX. 897.)* — Hofmann, A. W., Darstellung der Aethylamine im Grossen. *(C. r. LXX. 906; vergl. C.-Bl. 1870. 161.)*

Beim Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von Phenol in 95proc. Alkohol auf 100° erhielt Bolley kaum 1 p. c. *Anilin* (vergl. Persson, *C.-Bl. 1870. 2* und Berthelot *a. a. O. 308). (Schw. polyt. Ztschr. XV. 34; Polyt. J. CXCVI. 269.)* — Beim Schütteln von Toluol mit englischer Schwefelsäure entstehen nach Barth zwei Sulphosäuren, die durch fractionirte Krystallisation ihrer Kalisalze getrennt werden; das zuerst krystallisirende *toluolparasulphosaure* Salz giebt beim Schmelzen mit Kali *Parakresol* und Paraoxybenzoësäure, das leichter lösliche *toluolmetasulphosaure* Salz *Metakresol* und Salicylsäure, ist aber nicht ganz rein zu erhalten. Das von Engelhardt und Latschinoff *(C.-Bl. 1869. 840 845)* aus Thymol dargestellte Kresol ist *Orthokresol*. Alle drei isomeren Kresole liefern beim Erhitzen für sich mit Kali die entsprechenden Oxybenzoësäuren, und es ist also ein gleichzeitiger Austausch von SHO_3 gegen OH nicht nöthig, um durch schmelzendes Kali die Methylgruppe in Carboxyl zu verwandeln. Die *Parakresolsulphosäure* giebt beim Schmelzen mit Kali hauptsächlich Protokatechusäure neben etwas Paraoxybenzoësäure und wenig eines Körpers, welcher Orcinreactionen zeigt; es erfolgt also auch hier gleichzeitig Oxydation der Seitenkette, wie bei der Toluolsulphosäure. Bemerkenswerth ist, dass das Orcin

beim Schmelzen mit Kali niemals Protokatechusäure oder eine isomere giebt. Die *Metakresolsulphosäure* liefert, wie es scheint, zwei neue Körper, aber nur in sehr kleiner Menge. Orthokresolsulphosäure giebt hauptsächlich Protokatechusäure, was nicht auffallen kann, da auch die Sulphoparaoxybenzoësäure und die Sulphooxybenzoësäure beim Schmelzen mit Kali dieselbe Protokatechusäure liefern *(C.-Bl. 1869. 453)*. Es scheint sich also die von V. Meyer ausgesprochene Ansicht zu bestätigen, dass in den Orthoverbindungen die Stellung 1,3 angenommen werden muss. Durch Oxydation des *Thymols* hat Verf. zwei neue Säuren erhalten. *(Wien. Anz. 1870. 79.)*

Wässrige Bromwasserstoffsäure erhält man nach H. Topsöe leicht, wenn man in einem Kolben zu 1 Th. amorphem Phosphor und 15 Th. Wasser aus einem Scheidetrichter 10 Th. Brom tröpfeln lässt; erst zuletzt hat man nöthig zu erwärmen. Der Kolben ist während der Reaction mit einem halb mit Wasser gefüllten Kugelapparate in Verbindung. Durch Destillation erhält man die wässrige Säure als farblose Flüssigkeit, deren Dichte und Procentgehalt fortwährend bis zum Siedep. 125—126° steigt; bei noch höherer Temperatur nimmt die Concentration der Säure wieder ab (was auch bei der Jodwasserstoffsäure der Fall ist), wahrscheinlich weil dann die gebildete Phosphorsäure allmälig Wasser abgiebt. Die stärkste durch Destillation erhaltene Säure hat eine Dichte von 1,490, enthält 48,17 p. c. HBr und siedet bei 125—125,5° (bei 758 Mmtr., 124° bei 747 Mmtr.), raucht ziemlich stark und lässt sich längere Zeit ohne alle Zersetzung aufbewahren. Eine noch stärkere Säure erhält man, wenn man nur $^1/_5$ des Broms an Wasser anwendet; der sich gasförmig entwickelnde HBr wird in Wasser oder in Bromwasserstoffsäure aufgefangen. *(Ber. ch. Ges. III. 400.)* — * Topsöe giebt auch Tabellen über *Dichte und Gehalt der Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure. (A. a. O. 402.)* — P. Bolley macht darauf aufmerksam, dass auch aus salzarmem Wasser ausgefrorenes *Eis* weniger Salz enthält, als das flüssige Wasser. *(Schw. polyt. Ztschr. XV. 33;* vergl. Rüdorff, *Pogg. Ann. CXVI. 55.)* — Im *Meteorit* von Lodran bei Mooltan in Indien fand G. Tschermak (bis 32 p. c.) Nickeleisen, Bronzit in grünen Körnern und Krystallen, Olivin in blaugrauen deutlichen Krystallen, Magnetkies in kleinen Körnern, Chromit in schönen Krystallen; dazu mikroskopische Einschlüsse im Bronzit. Dieser Meteorit ist, abgesehen vom Nickeleisen, dem terrestrischen Olivinfels ähnlich. Der Olivin des M. zeigt Spuren einer Veränderung. *(Wiener Anz. 1870. 81.)* — v. Haidinger, Ueber die Form gewisser Meteorite. *(A. a. O. 97.)*

W. Henneberg macht auf eine *Fehlerquelle beim Gebrauche des Pettenkofer'schen Respirationsapparats* aufmerksam, welche darin liegt, dass die in den Kasten eintretende Luft (z. B. $^1/_2$—1 St.) früher von den Analysenpumpen angesogen wird, als die aus dem Kasten tretende, woraus folgt, dass die bei leerem Kasten genommenen Proben der ein- und austretenden Luft nur dann übereinstimmen können, wenn die Aussenluft keine Veränderung erleidet; bei 9—10stündigem Gange des leeren Apparats und einer Ventilation des Kastens von 42,5—52 Cub.-Mtr. pro Stunde enthielt die einströmende Luft 0,601 und 0,639 Grm. Kohleusäure im Cub.-Mtr., die abströmende 0,609 und 0,652; wenn ausserdem noch Spirituslampen im Zimmer brannten, die einströmende 1,505 und 1,232, die abströmende 1,456 und 1,155 Grm. Diese Differenzen lassen sich vermeiden, wenn man den Respirationskasten möglichst klein macht, den Aufenthalt von Menschen in dem Raume, in welchem der Kasten steht, möglichst einschränkt, womöglich Fenster und Thüren dieses Raumes offen stehen lässt, Lampen nur unter gut ziehendem Zuge brennen lässt und am besten den Respirationskasten und Untersuchungsapparate in getrennten Räumen aufstellt. *(Ber. ch. Ges. III. 408.)* — Horwath, Einfluss der Kälte auf Kaninchen. *(Wiener Anz. 1870. 93.)* — Gamgee wendet zur *Conservirung von Fleisch* folgendes Verfahren an. Die Thiere werden durch Kohlenoxyd betäubt und dann geschlachtet, das Fleisch in Kästen gelegt, aus diesen die atmosphärische Luft ausgepumpt und durch Kohlenoxyd ersetzt und endlich das Fleisch mit Schwefligsäuregas behandelt, bis dasselbe ganz von der Säure durchtränkt ist (ein ganzes Schaf in 1 Woche, ein Ochsenviertel in 10—12 Tagen). Namentlich die schweflige Säure wirkt conservirend, das Kohlenoxyd erhält dem Fleische seine rothe Farbe. Das Fleisch soll sich so monatelang frisch erhalten. Bei längerer Aufbewahrung soll man es mit Kohlenoxyd in Blechkisten einlöthen. *(Mech. Mag. 1870. 221; Polyt. J. CXCVI. 271.)* — P. Bolley bestimmt den *Gehalt der Luft* aus Fabriklocalen an *Essigsäure* so, dass er die Luft durch frischgefälltes, in Wasser vertheiltes Eisenoxydhydrat leitet; mehrere Bestimmungen stimmten mit wünschenswerther Genauigkeit überein. In der so von Essigsäure befreiten Luft lässt sich dann noch durch Kalihydrat die Kohlensäure bestimmen. *(Schw. polyt. Ztschr. XV. 33; Polyt. J. CXCVI. 259.)* — Nach Jourdan wird die Reizbarkeit der Staubfäden der Mahonia (wie die der Berberis) durch Chloroformdämpfe aufgehoben. *(C r. LXX. 948.)* — Stetefeldt's Ofen zum chlorirenden Rösten der Silbererze. *(Eng. and min. Journ. 1870. 98; Polyt. J. CXCVI. 243.)* — Bessemer's Flammofen mit Hoch- und Niederdruck. *(Engin. 1870. 39; Polyt. J. CXCVI. 220.)* — Eine *Legirung für Stahlglocken* erhält man durch Zusammenschmelzen von 20 Th. Eisendrehspänen, 80 Stahlabfällen und 4 Mangan mit 4 Th. Borax; ein Zusatz von 2—3 Th. Wolfram erhöht die Festigkeit. *(Wieck's ill. Gew.-Ztg. 1869. No. 45; Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 164.)* — Das *Lactuarin*,

welches als Ersatzmittel des Albumins beim Zeugdrucke empfohlen wird, ist nach BOLLEY's Untersuchung wesentlich Caseïn mit wenig Fett und den Salzen der Milch. *(Schw. polyt. Ztschr. XV. 35; polyt. J. CXCVI. 271.)* — E. BEANES empfiehlt, die schon bei der Maisbrennerei verwendete *schweflige Säure* auch *in der Bierbrauerei* (saures schwefligsaures Natron als Zusatz zur Maische) zu benutzen. Das Bier soll besser ausfallen und haltbarer sein. *(Gén. industr. 1869; Polyt. J. CXCVI. 268.)* — ČECH, O., Wiederbelebung des Spodiums durch Brüdenwasser. *(Polyt. J. CXCVI. 262.)* — GERLACH, G. TH., Die Gradeintheilung der gebräuchlichen Oelwagen. *(A. a. O. 251.)* — OECHSLE, CHR., Metallthermometer. *(A. a. O. 218.)*

Entstehung von Jodoform und Anwendung dieser Reaction in der chemischen Analyse,

von

A. LIEBEN.

Bei seinen Untersuchungen über die Synthese von Alkoholen mittels gechlorten Aethers hat der Verf. häufig das Auftreten von Jodoform beobachtet, wenn jodhaltige Flüssigkeiten mit Kali behandelt wurden. (*C.-Bl. 1869. 434.*) Dass Alkohol mit Jod und Kali Jodoform liefert, ist längst bekannt.

SERULLAS, der Entdecker des Jodoforms hat dies beobachtet (1823). BOUCHARDAT fand später (1837), dass auch Aether und Essigsäure unter sonst gleichen Umständen Jodoform liefern; Aceton dagegen, obwohl es zur Chloroformbereitung geeignet ist, kann nach BOUCHARDAT kein Jodoform liefern. MILLON beobachtete ferner 1845, dass Rohrzucker, Traubenzucker, Gummi, Dextrin und die Albuminoidsubstanzen mit Jod und Kaliumcarbonat Jodoform geben und endlich fügte LEFORT im Jahre 1846 auch noch den Holzgeist dieser Liste von Substanzen hinzu. Verf. ist nun durch seine Untersuchungen dahin gelangt, die Entstehung von Jodoform als Reaction auf Alkohol zu benutzen; ja er hält sie sogar für die empfindlichste Reaction zur Auffindung dieses Körpers und so gewinnt die Frage nach den Substanzen, die unter denselben Umständen Jodoform zu liefern fähig sind, ein erhöhtes praktisches Interesse. Die Ausführung ist folgende: Wenn Alkohol in wässriger Lösung nachzuweisen ist, wird diese im Probirrohre erwärmt und mit einigen Körnchen Jod und wenig Tropfen Kalilauge (bis zur Herstellung einer farblosen Lösung) versetzt. Ist die Menge des Alkohols nicht gar zu gering, so tritt sofort Trübung ein unter Entstehung eines citronengelben, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Niederschlages von Jodoform. Ein Ueberschuss von Kali relativ zum Jod ist zu vermeiden, auch darf man nicht bis zum Sieden erhitzen. Erwärmen ist überhaupt nicht absolut erforderlich; nur tritt dann die Reaction bei sehr geringem Alkoholgehalte nicht sofort ein, sondern mitunter erst nach mehreren Stunden. Der Niederschlag ist ganz chararakteristisch; im Zweifel betrachtet man einige Körnchen unter dem Mikroskope; dieselben erscheinen dann als sechsseitige Tafeln oder mitunter als sechsstrahlige Sterne.

Diese Reaction ist unter Anderem sehr bequem, um bei fractionirter Destillation den Fortgang derselben zu beobachten und Gewissheit zu erlangen, wie weit man eine solche fortzusetzen hat. Verf. ist mit Versuchen beschäftigt, um festzustellen, ob sich auch eine quantitative Bestimmung des Alkohols auf die Reaction gründen lasse und behält sich weitere Mittheilungen darüber vor. Folgendes ist eine Zuammenstellung der von dem Verf. in Bezug auf die Jodoformreaction untersuchten Körper. Es geben die Reaction: Aceton (sehr empfindlich), Aethylalkohol, Aldehyd (noch empfindlicher als Alkohol), Amylen (vielleicht Amylwasserstoff enthaltend), Benzol (wohl nur in Folge einer Verunreinigung), Buttersäurealdehyd (durch Destillation eines Gemenges von buttersaurem mit ameisens. Kalke erhalten), Butylalkohol, normaler primärer Butylalkohol (aus vorstehendem Buttersäurealdehyd mittels Natriumamalgam dargestellt), Gährungsbutylalkohol (noch unsicher; Verf. hält im Gegentheile für wahrscheinlich, dass der reine Gährungsbutylalkohol die Reaction nicht giebt), secundärer Butylalkohol (aus Bichloräther durch Umwandlung in Aethylchloräther mittels Zinkäthyl und Behandlung mit Jodwasserstoffsäure erhalten), Caprylalkohol (aus Ricinusöl), Chinasäure, Chloroform (sehr gering; offenbar wegen einer Verunreinigung mit Alkohol), Dulcin (sehr gering), Essigäther, Kohlenhydrate (Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker und Dextrin geben nur geringe Niederschläge; die Reaction beruht vielleicht auf einem secundären Processe; Sorbin giebt keinen Niederschlag; zur Auffindung von Zuckerarten in einer Lösung ist die Reaction nicht brauchbar), Meconsäure, Methyl-

alkohol (vgl. S. 258), Methylbenzoyl (aus einem Gemenge von Benzoësäure mit essigsaurem Kalke durch trockne Destillation erhalten), Methylbutyrat, Methylbutyryl (durch trockene Destillation von buttersaurem mit essigsaurem Kalke erhalten); gewöhnliche Milchsäure, Fleischmilchsäure (aus Pferdefleisch *), Propionsäurealdehyd (durch trockene Destillation von propionsaurem mit ameisensaurem Kalke, Siedepunkt 49°); normaler Propylalkohol (aus vorstehendem Aldehyd mittels Natriumamalgam dargestellt), Terpentinöl.

Es geben die Reaction nicht: Aepfelsäure, Aethyläther**), Aethylchlorür, Aethylenbromür, Aethylenchlorür, Ameisensäure, Amylalkohol, Anissäure, Benzoësäure, Benzoësäurealdehyd, Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Buttersäure, Chloralhydrat, Chlorkohlenstoff CCl_4, Citronensäure, Essigsäure, Glycerin, Glykol, Glykokoll, Harnsäure, Isäthionsäure, Korksäure, Leucin, Mannit, Oxalsäure, Phenol, Pikrinsäure, Salicin, Salicylsäure, Schleimsäure, Sebacylsäure, Schwefelkohlenstoff, Toluol, Traubensäure, Valeral, Valeriansäure, Weinsäure, Zimmtsäure.

Aus dieser Zusammenstellung erkennt man, dass im Allgemeinen nur solche Körper Jodoform liefern, welche die Methylgruppe enthalten. Man kann sich den Hergang etwa so vorstellen, dass $K\Theta H$ daran Theil nimmt, indem H mit dem sich abspaltenden CH_3 und $K\Theta$ mit dem Reste in Verbindung tritt, während zugleich das Jod substituirend wirkt und Jodoform liefert. Die Reaction findet nur dann statt, wenn der von CH_3 abgespaltene Rest geeignet mit $K\Theta$ in Verbindung tritt, d. h. entweder ein Säureradical ist, oder sich doch leicht durch Oxydation in ein solches verwandelt. Wenn man indess näher zusieht, welche Körper die Reaction geben und welche nicht, so erscheint dieselbe einigermaassen launenhaft. Verf. geht nun auf die einzelnen Körper näher ein und spricht sich schliesslich dahin aus, dass ein allgemeines, in wenig Worte fassbares Gesetz über die Beziehung zwischen dem Stattfinden der Jodoformreation und der Constitution der untersuchten Substanzen

---

* Als das Zinksalz dieser Säure umkrystallisirt wurde, gab die letzte Mutterlauge nur einen geringen Niederschlag, demnach vermuthet der Verf., dass die in den Muskeln enthaltene Säure ein Gemenge aus zwei Säuren sei, von denen jene deren Zinksalz löslicher ist, die Reaction nicht giebt.

** Reiner Aether giebt kein Jodoform, wonach etwaige Angaben in Lehrbüchern zu berichtigen sind; indess dürfte sich kaum in den Laboratorien ein Aether finden, der die Reaction nicht giebt. Die Ursache ist stets eine Verunreinigung des Aethers, die in der That grösser ist, als man anzunehmen pflegt. Schüttelt man gewöhnlichen Aether mit etwas Wasser und untersucht die wässrige Schicht in der beschriebenen Weise, so erhält man Jodoform; dies gilt nicht nur von dem käuflichen Aether, sondern auch von dem mehrmal gewaschenen und über Chlorcalcium rectificirten, welcher immer noch erhebliche Mengen Alkohol enthält. Man kann in einem einzigen C.-C. den Alkoholgehalt deutlich nachweisen. Durch Destillation mit Natrium ist der Aether nicht völlig von Alkohol zu befreien. Um dies zu erreichen, muss man ihn entweder häufig waschen (1½ Kilogr. Aether wurden wiederholt jedesmal mit 200 C.-C. Wasser eine Viertelstunde lang geschüttelt und die wässrige Schicht entfernt; erst das 19. Waschwasser brachte keine sichtbare Jodoformreaction mehr hervor, aber selbst im 21. Waschwasser konnten noch Spuren von Alkohol nachgewiesen werden, indem man dasselbe destillirte und die erste nach dem Aether übergehende wässrige Fraction prüfte), oder nach einem von E. Kopp herrührendem Vorschlage mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure behandelte (Verf. nahm auf 1 Kilogr. Aether eine gesättigte Lösung von gegen 300 Gr. Kaliumdichromat und liess dieselbe mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln längere Zeit stehen. Der abdestillirte Aether wurde mit einem neuen Oxydationsgemisch digerirt und destillirt; zuletzt wurde in einem aufgerichteten Kühler mit Kalilauge gekocht, um den etwa entstandenen Aldehyd zu zerstören, und schliesslich gewaschen und rectificirt.)

Die stete Gegenwart von Alkohol im Aether mag bei gewissen Untersuchungen, namentlich wo grössere Mengen Aether zur Anwendung kommen, mitunter einen sehr störenden Einfluss geübt haben. — Nach Erlenmeyer und Tscheppe giebt Aether, der mit verdünnter Schwefelsäure eingeschlossen und auf 150—180° erhitzt wird, Alkohol. Dies hat Verf. bestätigt, indem er einen Aether mit schwach angesäuertem Wasser einschloss und 30 Stunden lang auf 100° erhitzte. Er ist sogar geneigt zu schliessen, dass selbst blosses Wasser schon bei 100° die Umwandlung in Alkohol bewirken kann (indess haben diese Versuche die Fehlerquelle, dass durch die Einwirkung des glühenden Glases [beim Einschmelzen] auf den Aetherdampf Aldehyd entsteht). Ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur entsteht durch die Einwirkung des Wassers aus dem Aether unzweifelhaft Alkohol. Verf. liess völlig alkoholfreien Aether nebst Wasser in verstöpselten Flaschen stehen; am folgenden Tage war noch keine Jodoformreaction wahrzunehmen, allein schon nach drei Wochen trat dieselbe, wenn auch schwach, ein. Daraus folgt, dass man Aether nur in vollkommen trockenem Zustande rein aufbewahren kann, wobei noch zu beachten ist, dass derselbe schon beim Uebergiessen aus einem Gefässe in das andere durch Verdunstungskälte feucht wird.

sich zur Zeit noch nicht auffinden lasse. Indess scheint ihm, dass eine theoretische Bedeutung der Reaction neben der beschriebenen praktischen Brauchbarkeit nicht zu verkennen ist. Wünschenswerth ist es in dieser Hinsicht, die Liste der Jodoform liefernden Substanzen zu vervollständigen. (*Ann. Chem. Pharm. VII. Suppl. 218.*)

Uebergang von Alkohol in den Harn,

von

Ad. Lieben.

Mit Hülfe der von ihm beschriebenen Jodoformreaction auf Alkohol hat Verf. versucht, in dem nach Alkoholgenuss entleerten Harn Alkohol nachzuweisen; indess hat sich gezeigt, dass aus *jedem Harne* bei der Destillation im Anfange eine Substanz gewonnen wird, welche die Jodoformreaction unzweifelhaft giebt, ohne jedoch Alkohol zu sein. Auch bei vollkommener Enthaltung von Spirituosen giebt die erste kleine Fraction des Harndestillates, mit Jod und Kali behandelt, stets einen gelblichen Niederschlag, der sich durch seine Eigenschaften in allen Fällen als Jodoform erweist. Es wurde Harn verschiedener Personen, zu verschiedenen Tageszeiten vor und nach dem Essen entleert, untersucht und ergab stets dasselbe Resultat. Die Substanz, welche den Niederschlag giebt, konnte nicht abgeschieden werden, sie scheint übrigens mit Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbar zu sein. Auch im Harne von Thieren findet sich eine solche vor, wie Versuche mit dem Harn eines mit Fleisch gefütterten Hundes, eines Löwen, sowie mit Pferdeharn ergeben haben. Die Substanz im Perdeharne ist vielleicht ein Aldehyd oder Keton; ausserdem findet sich in den ersten Fractionen des Pferdeharndestillates auch noch eine andere Substanz, welche nach ihrer Reation mit Eisenchlorid und mit dem Fichtenspan Phenol zu sein scheint. Die Gegenwart von Phenol im Kuhharne ist schon von Städeler angegeben worden, Buliginsky dagegen behauptet, dass Phenol sich weder frei noch an Alkali gebunden im Kuhharne finden könne; dem widerspricht indess das angeführte Verhalten des Destillates aus Pferdeharn, und zwischen Kuh- und Pferdeharn dürfte in dieser Hinsicht kein wesentlicher Unterschied bestehen.

Da nach dem Ergebnisse dieser Versuche die Jodreaction zur Nachweisung von Alkohol im Harne nicht anwendbar erschien, so suchte ihn Verf. aus nach Weingenuss entleerten Harn durch Destillation abzuscheiden. Die zum Zwecke ausgeführten Untersuchungen führten unzweifelhaft zu dem Resultate, dass nach Weingenuss der Harn stets alkoholhaltig ist, dass aber verhältnissmässig nur geringe Mengen Alkohol auf diesem Wege abgeschieden werden. Ein Mann, der im Verlauf von 3 Stunden 1430 Gr. Wein getrunken hatte, entleerte während der nächsten 16 Stunden im Ganzen 1645 Gr. Harn in verschiedenen Portionen, deren jede frisch destillirt wurde, bis die Jodoformreaction zu verschwinden anfing. Sämmtliche Destillate wurden vereinigt, mit etwas Schwefelsäure neutralisirt und abermals bis zum Verschwinden der Jodoformreaction destillirt, aus dem Destillate mittels Kohle der Geruch beseitigt, abermals destillirt und die zuerst übergehende Fraction mit festem kohlensauren Natron versetzt. So konnte man schliesslich eine Schicht einer leichteren Flüssigkeit abscheiden, welche sich nach allen ihren Eigenschaften als Alkohol erwies. Die Gesammtmenge desselben, welche man auf diese Weise erhalten hatte, mochte etwa ein Gramm betragen. Weitere Versuche zu dem Zwecke angestellt, theils um zu sehen, ob der Uebergang von unverändertem Alkohol in den Harn als normaler Vorgang anzusehen sei, theils um zu erfahren, wie gross die Menge des genossenen geistigen Getränkes sein muss, um noch sicher nachweisbaren Alkohol im Harn zu finden, ergaben, dass noch nach dem Genusse von 250 C.-C. Wein Alkohol im Harne direct aufgefunden werden konnte. Beim Genuss noch kleinerer Mengen gelingt die Abscheidung nicht mehr leicht. Bei reichlicherem Genusse scheint die Alkoholabsonderung durch die Nieren in einem raschen Verhältnisse zu steigen. Um darüber klar zu werden, ob die befolgte Art der Abscheidung des Alkohols nicht etwa grosse Verluste mit sich bringt, stellte der Verf. Controlversuche an, indem er Wasser mit verschiedenen geringen Mengen Alkohol mischte und letzteren ganz in derselben Weise wie aus dem Harne wieder zu gewinnen suchte. Die Verluste waren verhältnissmässig sehr klein. Schon frühere Forscher haben sich mit diesem Gegenstande beschäftigt: Lallemend, Perrin und Duroy schliessen aus ihren Versuchen, dass der Alkohol im Organismus keine Veränderung erfährt, sondern mit Ausnahme eines kleinen Theiles, der sich im Magen in Essigsäure verwandelt, als solcher durch die Lungen, Haut und besonders durch die Nieren wieder ausgeschieden wird; dem widerspricht Baudot, welcher

nur nach starkem Weingenusse Alkohol im Harne und dann auch nur in relativ sehr geringen Mengen nachweisen konnte. Schulinus endlich suchte die Alkoholmengen zu bestimmen, welche sich im Blute und in den verschiedenen Organen eines Thieres einige Stunden nach dem Alkoholgenusse vorfanden: er fand darin weniger auf, als das Thier genossen hatte, wenn auch verhältnissmässig beträchtliche Mengen, und schloss daraus, dass der Alkohol im Körper verbrennt, was er auch direct dadurch nachzuweisen suchte, dass Alkohol in Berührung mit frischem Blute theilweise (ohne Zweifel durch Oxydation) zerstört wird. Ueberdies wurde die letztere Beobachtung durch Versuche von Sulzynski bestätigt. Im Harne fand Schulinus nur wenig Alkohol. Aus allen diesen Versuchen darf man schliessen, dass der Alkohol im Blute eine Oxydation erleidet. Allerdings wird auch ein Theil durch Haut und Lungen unverändert ausgeschieden, doch ist dieser Antheil, wie schon Bouchardat und Sandras durch Untersuchung der ausgehauchten Luft dargethan haben, gering. Zur zweifellosen Entscheidung dieser physiologisch wichtigen Frage wird es nöthig sein, die ausgedunstete Menge genau festzustellen. (*Ann. Chem. Pharm. VII. Suppl. 236.*)

Reduction von Nitrobenzol durch Brom- und Chlorwasserstoff,

von

Dr. Heinr. Baumhauer.

1) *Bromwasserstoff* bewirkt ebenso wie Jodwasserstoff eine vollständige Reduction des Nitrobenzols; es entsteht dabei jedoch nicht Anilin als solches, sondern Bromsubstitutionsproducte desselben.

Concentrirte rauchende Bromwasserstoffsäure (aus Bromphosphor und Wasser dargestellt), wurde mit Nitrobenzol im Volumenverhältniss von $2\frac{1}{2}:1$ in dickwandigen Glasröhren eingeschmolzen und 20 Min. lang auf 185—190° erhitzt. Der nach dem Erkalten fest und krystallinisch gewordene Röhreninhalt bestand aus zwei deutlich wahrnehmbaren Schichten, einer oberen helleren und einer unteren dunkleren. Er wurde mit Wasser bis zum beginnenden Sieden erhitzt, wobei sich die hellere Schicht löste, die dunklere im geschmolzenen Zustande am Boden sammelte. Letztere erstarrte beim Erkalten zu einer dunkelrothbraunen Masse (A); die wässrige hellrothe Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und hinterliess eine röthlich gefärbte krystallinische Masse, die beim völligen Trocknen Bromwasserstoffsäure abgab. Sie wurde wieder mit heissem Wasser aufgenommen, die Lösung von einigen beim Erkalten zu feinen Nadeln erstarrenden Oeltropfen getrennt, nochmals eingedampft, wieder mit heissem Wasser behandelt und dies so oft wiederholt, bis beim Eindampfen der wässrigen Lösung nur noch ein geringer Rückstand (B) blieb, der sich in Wasser mit Leichtigkeit vollkommen auflöste. Die erhaltenen Krystalle wurden dann in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak fractionirt gefällt; die mittlere Fällung mit Thierkohle entfärbt und aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt. Das Product war der Hauptsache nach

Dibromanilin, $C_6H_3Br_2.NH_2$ (gef. 65,58—65,24 Br, ber. 63,74 Br). Der etwas zu hohe Bromgehalt erklärt sich aus der Schwierigkeit, die verschiedenen gebromten Aniline vollständig zu trennen. Das Product enthielt jedenfalls noch etwas Tibromanilin. Der Schmelzpunkt des Dibromanilins liegt bei 59,5°, das gewonnene Product schmolz bei 79°; daher ist die Identität des betreffenden Körpers mit dem Dibromanilin ausser Zweifel. Der oben erwähnte Rückstand B bestand jedenfalls aus Monobromanilin, gab nach dem Lösen mit Wasser und Behandlung mit Natronlauge eine weisse krystallinische Fällung, jedenfalls Monobromanilin. Die unlösliche Masse A liefert nach gehöriger Reinigung lange weisse, bei 117,5—118° schmelzende Nadeln, wahrscheinlich *Tribromanilin* (dessen Schmelzpunkt 117°). Die Reaction des Bromwasserstoffs auf Nitrobenzol geht dahin, dass zuerst die Nitrogruppe in die Amidogruppe umgewandelt wird:

$$C_6H_5.NO_2 + 6\,HBr = C_6H_5.NH_2 + 3\,Br_2 + 2\,H_2O.$$

Diese Wirkung ist analog der Jodwasserstoffsäure, da aber freies Brom substituirend auf Anilin einwirkt, so folgt darauf die Bildung von Tribromanilin:

$$C_6.NH_2 + 3\,Br_2 = C_6H_2Br_3.NH_2 + 3\,HBr.$$

Hiernach würde nur Tribromanilin gebildet werden, allein die Substitution geht nicht vollständig soweit, so dass das Hauptproduct aus bromwasserstoffsaurem Dibromanilin besteht, welches beim Eintrocknen seinen Bromwasserstoff verliert.

2) *Chlorwasserstoff* reducirt Nitrobenzol ebenfalls und giebt Chlorsubstitutionsproducte.

Völlig gesättigte wässrige Salzsäure wurde mit Nitrobenzol in dem Volumenverhältniss von 3 : 1 eingeschlossen und zuerst auf 200—230°, und dann langsam von 230 auf 250° ein Paar Stunden lang erhitzt. (Die meisten Röhren explodirten.) Nach dem Erkalten hatte sich eine wässrige und eine ölige Schicht (C) gebildet; jene durch ein nasses Filter getrennt, wurde auf dem Wasserbade eingedampft und mit Natronlauge versetzt. Es schied sich ein flockiger krystallinischer Körper aus, der, mit Wasser gewaschen und aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, schwach basische Eigenschaften zeigte und sich als

Dichloranilin, $C_6H_3Cl_2.NH_2$ (gef. 43,77, ber. 43,82 Cl), erwies; das salzsaure Salz verlor seine Säure beim Eindampfen auf dem Wasserbade; die freie Base sublimirte leicht bei 100° und krystallisirte in langen Nadeln; beim Glühen mit Aetzkali gab sie Ammoniak und der in Salpetersäure gelöste Kalk gab mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber. Aus der wässrigen Schicht des Röhreninhalts, aus der durch Natronlauge das Dichloranilin abgeschieden war, erhielt man durch Schütteln mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung ölige Tropfen, die allem Anscheine nach aus *Anilin* bestanden.

Der ölige Theil C des Röhreninhalts konnte nicht genauer untersucht werden. Man erhielt daraus kleine, dünne, farblose Krystalltafeln, vielleicht Dichlorbenzol (über dessen Entstehung s. u.), vielleicht Trichloranilin. Monochloranilin konnte nicht wahrgenommen werden. Im Ganzen verläuft hiernach die Einwirkung von Salzsäure auf Nitrobenzol der der Bromwasserstoffsäure analog, nur scheint die Substitution bei Brom weiter zu gehen, als bei Chlor, da in letzterem Falle jedenfalls das Trichloranilin, wenn überhaupt, nur in sehr geringen Mengen auftritt. Die Entstehung des Dichloranilins erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.NO_2 + 6\,HCl = C_6H_3Cl_2.NH_2 + 2\,HCl + 2\,H_2O + Cl_2.$$

Die ersten Versuche, bei denen man die Röhre nur auf 200—230° erhitzt hatte, ergaben ein Product, in welchem mit der Lupe kleine farblose Oktaëder und Würfel (wahrscheinlich Salmiak) beobachtet werden konnten. Die Bildung von Ammoniak aus Nitrobenzol würde sich durch folgende Gleichungen erklären:

$$C_6H_5.NO_2 + 6\,HCl = C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O + 3\,Cl_2;$$
$$C_6H_5.NH_2 + HCl = C_6H_5.Cl + NH_3.$$

Hiernach würde sich zugleich Chlorbenzol bilden, aus welchem dann durch weitere Substitution das in dem öligen Theile C beobachtete Dichlorbenzol entstehen könnte.

Verf. versuchte schliesslich auch, durch Bromäthyl eine ähnliche reducirende Wirkung auf Nitrobenzol zu erzielen, wie durch Bromwasserstoff, wobei sich dann ein äthylirtes Anilin, etwa von der Formel $C_6H_5.N(C_2H_5)_2$ hätte bilden können. Doch wurde diese Vermuthung nicht bestätigt. (*Ann. Chem. Pharm. VII. Suppl. 204.*)

Ueber Chlor- und Nitroderivate des Phenols,

von

Dr. Ferd. Fischer; Aug. Faust und Emil Saame; Otto Seifart.

I. Fischer hat Dichlorphenol, Dichlornitrophenol und Dichloramidophenol dargestellt.

In ½ Kilogr. krystallisirtes geschmolzenes Phenol wurde zwei Tage lang Chlor geleitet und das Product der fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil ging zwischen 208 und 211° über und bestand aus

Dichlorphenol, $C_6H_3Cl_2OH$ (gef. 43,94—43,99 C, 2,68—2,69 H, 43,60—43,52 Cl; ber. 43,18 C, 2,45 H, 43,55 Cl). Farblose sechsseitige Nadeln bei 43°

schmelzend, bei 209—210° unzersetzt siedend, auch mit Wasserdämpfen flüchtig; leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether und Chloroform, fast unlöslich in Wasser, höchst unangenehm riechend und intensiv widerlich schmeckend. Die weingeistige Lösung röthet blaues Lackmuspapier; verbindet sich mit Basen zu Salzen, die weniger beständig sind, als die des Trichlorphenols; zersetzt beim Kochen mit Wasser die kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden; wird aber bei gewöhnlicher Temperatur selbst wieder grösstentheils durch Kohlensäure aus seinen Salzen abgechieden. *Ammoniumsalz*, $C_6H_3Cl_2ONH_4$ (gef. 39,96 C, 4,15 H, 39,49 Cl; ber. 40,00 C, 3,89 H, 39,44 Cl). Entsteht aus der erwärmten Lösung des Dichlorphenols in concentrirter Ammoniakflüssigkeit beim Erkalten in Form langer glänzender Nadeln, die durch Umkrystallisiren in scheinbar rhombischen Tafeln erhalten werden; färbt sich in feuchtem Zustande im Lichte leicht röthlich, verliert an der Luft alles Ammoniak und hinterläst die freie Säure in farblosen glänzenden Nadeln. — *Kaliumsalz*, $C_6H_3Cl_2OK + {}^1/_2H_2O$ (gef. 18,09 K; ber. 18,57 K). Rhombische Täfelchen, die eigenthümlich gekreuzte Doppelkrystalle bilden; verliert bei 70—80° Säure; beim Waschen Kalium. — *Silbersalz*, $C_6H_3Cl_2OAg$ (gef. 51,22 [!], ber. 40,00 Ag); gelblicher amorpher Niederschlag, sich selbst im Dunklen unter Schwärzung rasch zersetzend. — *Bleisalz*, $C_6H_3Cl_2OPbOH$ (gef. 51,22—51,45; ber. 53,62 Pb). Weisser amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — *Aethyläther*, $C_6H_3Cl_2O.C_2H_5$ (gef. 50,11 C, 4,49 H, 37,02 Cl; ber. 50,26 C, 4,19 H, 37,17 Cl). Erhalten durch Kochen des Kaliumsalzes mit Jodäthyl; farbloses bei 236—237° siedendes Oel, unlöslich in Wasser, darin untersinkend, durch wässrige Kalilauge nicht verändert. — *Acetyldichlorphenol*, $C_6H_3Cl_2O.C_2H_3O$ (46,75 C, 3,00 H, 34,46 Cl; ber. 46,83 C, 2,93 H, 34,63 Cl). Entsteht durch gelindes Sieden von Dichlorphenol mit Acetylchlorid; farbloses, stark Licht brechendes Oel bei 244—245° siedend; von nicht unangenehmem an Fruchtäther erinnernden Geruche und erst süsslichem, dann scharfem Geschmacke; unlöslich in Wasser, darin untersinkend; leicht löslich in Aether und Chloroform; wird von ätzenden Alkalien beim Erhitzen zersetzt. Gelegentlich wurde Acetyltrichlorphenol $C_6H_2Cl_3O.C_2H_3O$ (gef. 40,13 C, 2,37 H, 44,19 Cl; ber. 40,08 C, 2,09 H, 44,47 Cl) dargestellt und in seinen Eigenschaften der Dichlorverbindung völlig analog gefunden; Siedepunkt 261—262°.

Dichlornitrophenol, $C_6H_2Cl_2(NO_2)OH$ (gef. 34,51—34,47 C, 1,65—1,59 H, 34,17—34,13 Cl; ber. 34,62 C, 1,44 H, 34,13 Cl). Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol; geruchlos, von unangenehmem bitteren Geschmacke, die Haut dauernd gelb färbend, schmilzt zwischen 121 und 122°, sublimirt schon unter 100° in glänzenden Krystallen; verpufft rasch erhitzt; spec. Gew. 1,59 bez. auf Wasser von 4°. Wird erhalten, wenn man reines Dichlorphenol nach und nach in abgekühlte rauchende Salpetersäure einträgt, Versetzen des dunkelbraunen Reactionsproductes mit Wasser und Umkrystallisiren des dabei abgeschiedenen gelben krystallinischen Pulvers aus Alkohol oder Chloroform. — *Ammoniumsalz*, $C_6H_2Cl_2(NO_2)O,NH_4$ (gef. 31,75 C, 2,81 H, 31,39 Cl; ber. 32,00 C, 2,67 H, 31,56 Cl). Tief orangerothe sechsseitige Nadeln bei 100° sublimirbar, bei raschem Erhitzen verpuffend. — *Natriumsalz*, $C_6H_2Cl_2(NO_2)O.Na$ (gef. 10,14; ber. 10,00 Na). Orangerothe, warzenförmig gruppirte Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist. — *Kaliumsalz*, $C_6H_2Cl_2(NO_2)O.K$ (gef. 15,89—15,83; ber. 15,85 K). Grosse, platte glänzende Nadeln, fast von der Farbe der Chromsäure, in Wasser und Weingeist leicht löslich. — *Silbersalz*, dunkelrother Niederschlag oder dunkelrothe Krystallnadelbüschel. — *Magnesiumsalz*, $(C_6H_2Cl_2[NO_2]O)_2Mg + 2H_2O$. (gef. 5,08 Mg, 7,50 H_2O; ber. 5,06 Mg, 7,59 H_2O). Zusammengewachsene orangefarbene Nadeln, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich, verlieren das Krystallwasser bei 100°. — *Bariumsalz*, $(C_6H_2Cl_2[NO_2]O)_2Ba + 2H_2O$ (gef. 23,36 Ba, 6,04 H_2O; ber. 23,34 Ba, 6,13 H_2O). Orangerothe Nadelbüschel, schwer löslich in Wasser, verlieren ihr Krystallwasser erst bei 180°. — *Zinksalz*, $C_6H_2Cl_2[NO_2]O)_2Zn + 2H_2O$ (gef. 6,50; ber. 6,99 H_2O). Gelbe, rothe Nadeln, schwer löslich in Wasser. — *Kupfersalz*. Braunrothe glänzende Nadeln. — *Bleiverbindung*, $C_6H_2Cl_2(NO_2)O.PbOH$ (gef. 49,02; ber. 48,03 Pb). Gelbrother Niederschlag. — *Aethyläther*, $C_6H_2Cl_2(NO_2)O.C_2H_5$ (gef. 40,53—40,67 C, 3,22—3,11 H, 30,28 Cl; ber. 40,68 C, 2,97 H, 30,08 Cl). Erhalten durch Behandlung des Dichlorphenoläthyläthers mit rauchender Salpetersäure. Perlmutterglänzende, grosse, fast farblose, abgeplattete Prismen von angenehmem aromatischen Geruche, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; schmilzt bei 29°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, wird durch weingeistiges Kali beim Kochen zersetzt. — *Dichlornitrophenolacetyl*, $C_6H_2Cl_2(NO_2)O.C_2H_3O$. (gef. 38,48 C, 2,35 H, 28,59 Cl; ber. 38,40 C, 2,00 H, 28,40 Cl). Erhalten aus Dichlornitrophenolnatrium und Acetylchlorid; weisse Nadelbüschel; bei 77° schmelzend, durch wässrige Alkalien beim Erhitzen rasch zersetzt.

Dichloramidophenol. Entsteht beim Erwärmen des Dichlornitrophenols mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure, und Abdampfen der überschüssigen Säure, worauf sich beim Erkalten die Zinnchlorürverbindung des chlorwasserstoffsauren Dichloramidophenols in weissen Krystallblättern ausscheidet, gemengt mit reinem salzsauren Dichloramidophenol. Aus letzterem scheiden ätzende und kohlensaure Alkalien das Dichloramidophenol in weissen Schuppen aus, die sich

aber rasch zersetzen. — *Chlorwasserstoffsaures Dichloramidophenol*, $C_6H_2Cl_2(NH_2)O,H.HCl$ (gef. 33,44—33,49 C, 2,96—2,85 H, 49,69 Cl, 6,65 N; ber. 33,57 C, 2,79 H, 49,65 Cl, 6,52 N). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, aus wässriger Lösung durch Salzsäure abgeschieden, von erhitzter Salpetersäure rasch zersetzt; bei 120° in weissen glänzenden Krystallblättchen sublimirend. — *Schwefelsäureverbindung*, $(C_6H_2Cl_2[NH_2]OH)_2.H_2SO_4$ (gef. 21,86; ber. 21,59 H_2SO_4), scheidet sich aus der wässrigen Lösung der salzsauren Verbindung durch Eintropfen von Schwefelsäure krystallinisch ab. Verbindungen des Dichloramidophenols mit Basen konnten auf keine Weise erhalten werden. (*Ann. Chem. Pharm. VII. Suppl. 180.*)

II. Nach Faust und Saame sind die durch Einführung von Chlor und der Nitrogruppe in flüchtiges Nitrophenol entstehenden Nitrochlorphenole identisch mit den Chlornitrophenolen, welche durch Nitriren des Chlor- und Dichlorphenols erhalten werden, beide sind jedenfalls isomer mit den Nitrochlorphenolen, welche durch Eintritt von Chlor und der Nitrogruppe in Orthonitrochlorphenol entstehen (s. u. bei Seifart).

In 500 Gr. reines Phenol wurden ohne Abkühlung 200 Gr. trockenes Chlor in raschem Strome geleitet und das gechlorte Phenol in 1000 Gr. Salpetersäure von 1,4 sp. Gew., die mit 1500 Gr. Wasser verdünnt war, allmälig eingetragen. Nach 4 Tagen wurde das am Boden des Gefässes in Form von Klümpchen liegende nitrirte Chlorphenol gewaschen, in das Natriumsalz verwandelt, dieses umkrystallisirt, dann durch Salzsäure zersetzt und das abgeschiedene Chlornitrophenol mit Wasserdämpfen destillirt. (Der Rückstand in der Retorte lieferte β Chlordinitrophenol s. u.) Man erhielt 200 Gr. desselben, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, Aether und Chloroform gereinigt wurde.

Chlornitrophenol, $C_6H_4Cl(NO_2)O$ (gef. 41,42 C, 2,49 H, 20,33 Cl; ber. 41,49 C, 2,31 H, 20,46 Cl). Krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Nadeln, aus Chloroform in grossen hellgelben triklinischen Prismen von der Form des Kupfervitriols; riecht stark safranartig, schmilzt bei 86—87° und ist mit den Wasserdämpfen flüchtig; in Chloroform und Aether leicht, in Alkohol weniger, in Wasser gar nicht löslich; Salze meistens gelb oder roth, krystallisiren leicht, sind schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser. — *Ammoniumsalz*, $C_6H_3Cl(NO_2)O.NH_4$ (gef. 37,39 C, 3,74 H; ber. 37,79 C, 3,67 H). Orangefarbene Nadeln mit den Wasserdämpfen flüchtig. — *Natriumsalz*, $C_6H_3Cl(NO_2)O.Na + H_2O$ (gef. 11,45 Na, 8,56—8,44 H_2O; ber. 11,76 Na, 8,44 H_2O). Rothe Prismen. — *Bariumsalz*, $[C_6H_3Cl(NO_2)]O_2.Ba + 2H_2O$ (gef. 28,28 Ba, 7,72 H_2O; ber. 28,42 Ba, 6,95 H_2O). Kurze, rothe Prismen. — *Silbersalz*, $C_6H_3Cl(NO_2)O.Ag$ (gef. 38,43, ber. 38,54 Ag). Bräunlichrothe zarte Nadeln. — *Aethyläther*, $C_6H_3Cl(NO_2)O.C_2H_5$ (gef. 17,3 Cl; ber. 17,6 Cl). Gelblich weisse Nadeln oder Blättchen von unangenehmem Geruche, schmilzt bei 61—62°.

Salzsaures Chloramidophenol, $C_6H_4Cl(NH_2)O.HCl$ (gef. 18,62—18,64; ber. 20,28 HCl). Leicht löslich in heissem Wasser, woraus es in weissen Blättchen krystallisirt; scheint an der Luft etwas Salzsäure zu verlieren (vergl. die Analyse). Wurde erhalten durch Reduciren des Chlornitrophenols mit der berechneten Menge Zinn und überschüssiger Salzsäure; es scheidet sich aus der erkalteten Lösung zinnfrei aus und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. — *Schwefelsaures Chloramidophenol* krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln.

α Chlordinitrophenol, $C_6H_3Cl(NO_2)_2O$ (gef. 32,82 C, 1,7 H; ber. 32,95 C, 1,37 H). Krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, aus Chloroform in ausgezeichneten, grossen monoklinischen Prismen, wie Candiszucker, mit grosser Neigung zur Zwillingsbildung. Die Krystalle werden an der Luft nach kurzer Zeit matt; schmilzt, wie Dubois angegeben, bei 81°. Es wurde dargestellt durch Eintragen des Chlornitrophenols in rothe Salpetersäure. Die Verff. zogen es nur deswegen in Betracht, um seine Verschiedenheit von dem isomeren β Chlordinitrophenol durch directen Vergleich festzustellen. — *Bariumsalz*, $(C_6H_2Cl[NO_2]_2O)_2Ba + H_2O$ (gef 24,06—24,02 Ba, 3,03—3,07 H_2O; ber. 23,95 Ba, 3,05 H_2O) Gelbe, lange, biegsame, in Wasser schwer lösliche Nadeln — *Silbersalz*, krystallisirt aus heissem Wasser in langen rothen Nadeln mit grünem Farbenspiel.

Dichlornitrophenol, $C_6H_3Cl_2(NO_2)O$ (gef. 34,39; ber. 34,14 Cl). Krystallisirt aus Chloroform in gelben, rhombischen Tafeln, die bei 121—122° schmelzen und ist identisch mit dem oben von Fischer beschriebenen Körper. Wurde dargestellt durch Einleiten von Chlor in unter Wasser geschmolzenes Chlornitrophenol. — *Bariumsalz*, $(C_6H_2Cl_2[NO_2]O)_2Ba + 2H_2O$ (gef. 22,97 Ba, 6,29 H_2O; ber. 23,28 Ba, 6,13 H_2O). Rhombische gelbe Nadeln, in Wasser schwer löslich.

Dieselben 3 Chlornitrophenole, $C_6H_4Cl(NO_2)O$, $C_6H_3Cl(NO_2)_2O$, Schmelzpunkt 81° und $C_6H_3Cl_2(NO_2)O$ wurden erhalten, als man Chlor und die Nitrogruppe in flüchtiges Nitrophenol von 45° Schmelzpunkt einführte. Auch die Salze der auf letztere Art gewonnenen Producte waren mit den beschriebenen aus Chlorphenol dargestellten vollkommen identisch.

β Chlordinitrophenol, $C_6H_3Cl(NO_2)_2O$ (gef. 32,99—33,18 C, 1,59—1,56 H, 16,63 Cl; ber. 32,95 C, 1,37 H, 16,25 Cl). Krystallisirt aus Weingeist in gelblichen Blättchen, aus Chloroform in gelben irregulären sechsseitigen Tafeln; ist in heissem Wasser löslicher als sein Isomeres, und scheidet sich daraus beim Erkalten in gelben Blättchen ab; schmilzt bei 111°. Es wurde gewonnen aus dem Rückstande von der Destillation des Chlornitrophenols mittels Wasserdämpfen (s. o.), indem man denselben mit verdünntem Salmiakgeist erhitzte, heiss filtrirte, und das Filtrat durch Salzsäure zersetzte. Das sich hierbei abscheidende dunkele theerartige Oel wurde in rothe Salpetersäure eingetragen, nach einiger Zeit mit Wasser ausgefällt, die abgeschiedene Säure in das Ammoniumsalz verwandelt, dieses wiederholt umkrystallisirt, dann mit Salzsäure zersetzt, und das abgeschiedene β Chlordinitrophenol aus verdünntem heissen Weingeist, dann aus Chloroform krystall. — *Ammoniumsalz*, $C_6H_2Cl(NO_2)_2O.NH_4 + H_2O$ (gef. 28,5 C, 3,57 H; ber. 28,4 C, 3,15 H). Krystallisirt aus heissem Wasser in hellgelben Nadeln. — *Bariumsalz*, $(C_6H_2Cl[NO_2]_2O)_2Ba$ (gef. 23,67—23,78 Ba, 22,11—22,89 H_2O; ber. 23,95 Ba, 22,07 H_2O). Krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen gelben Prismen, die durch Austreiben des Krystallwassers ziegelroth werden — *Silbersalz*, $C_6H_2Cl(NO_2)_2O.Ag + H_2O$ (gef. 32,22 Ag, 4,55 H_2O; ber. 33,18 Ag, 5,24 H_2O). Krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in gelben Nadeln oder Blättchen, die sehr voluminös gruppirt sind

Ob das β Chlordinitrophenol von einem isomeren, noch unbekannten Chlorphenol abstammt, oder ob es durch verschiedene Stellung der Nitrogruppen in dem bekannten Phenol entstanden ist, haben die Verff. wegen Mangel an Material nicht entscheiden können; sie halten Ersteres für wahrscheinlicher. (*Ann. Chem. Pharm. VII. Suppl. 190.*)

III. Otto Seifart hat das Orthonitrodichlorphenol, das Orthoamidodichlorphenol und ein isomeres Dichlorphenol dargestellt.

Orthonitrodichlorphenol, $C_6H_2Cl_2(NO_2)OH$ (gef. 34,29 C, 1,71 H, 33,7 Cl; ber. 34,61 C, 1,44 H, 34,13 Cl). Wurde erhalten durch Behandeln des unter wenig Wasser geschmolzenen Orthonitrophenols mit Chlor, Schmelzen des starren Reactionsproductes mit Wasser, öfteres Waschen, Herstellung des Bariumsalzes, Reinigung des letzteren durch Behandeln mit Thierkohle, und wiederholtes Umkrystallisiren, Zersetzen durch Salzsäure und Reinigen der rasch krystallinisch erstarrenden Säure mit Aether und etwas Benzin. Krystallisirt aus Aether in rhombischen farblosen Säulen oder Tafeln, die an der Luft gelb werden; aus Chloroform in glänzenden, farblosen platten Nadeln oder kurzen Prismen; ist kaum sublimirbar; mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, in Aether, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Benzin wenig löslich; schmilzt mit Wasser erhitzt für sich bei 125° unter beginnender Zersetzung, riecht schwach phenolartig, schmeckt sehr bitter und ist wie alle seine Salze ein sehr intensiver gelber Farbstoff. — *Ammoniumsalz*, $C_6H_2Cl_2(NO_2)ONH_4 + H_2O$ (gef. 29,45 C, 3,61 H; ber. 29,63 C, 3,29 H); glänzende gelbe Nadeln, verlieren über Schwefelsäure getrocknet ihre Farbe durch Wasserabgabe, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. — *Natriumsalz*, $C_6H_2Cl_2(NO_2)ONa + 5H_2O$ (gef. 10,01 Na, 28,76 H_2O; ber. 10,0 Na, 28,12 H_2O). Gelbe glänzende Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich. — *Bariumsalz*, $(C_6H_2Cl_2[NO_2]O)_2Ba + 4H_2O$ (gef. 25,04 Ba, 11,91 H_2O; ber. 24,86 Ba, 11,55 H_2O). Braunrothe, metallglänzende Prismen oder Blätter oder hellrothe, flache Nadeln; in kochendem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich. — *Calciumsalz*, $(C_6H_2Cl_2[NO_2]O)_2Ca + 9H_2O$ (gef. 6,4 Ca, 26,6 H_2O; ber. 6,49 Ca, 26,3 H_2O). Goldgelbe glänzende Nadeln oder Blättchen, in Wasser leicht lösl. — *Magnesiumsalz*, $(C_6H_2Cl_2[NO_2]O)_2Mg + 10H_2O$ (gef. 5,52 Mg, 29,18 H_2O; ber. 5,48 Mg, 29,12 H_2O). Rosettenförmig gruppirte gelbe Nadeln, in Wasser löslich. — *Silbersalz*, $C_6H_2Cl_2[NO_2]OAg$ (gef. 35,35, ber. 34,28 Ag). Kleine, farblose, verfilzte, im Lichte rasch gelb werdende Nadeln, in sehr viel heissem Wasser löslich. — *Bleisalz*, $(C_6H_2Cl_2[NO_2]O)_2Pb + 4^1/_2H_2O$ (gef. 33,40 Pb, 11,05—11,11 H_2O; ber. 33,33 Pb, 11,54 H_2O). Sehr voluminöser, fast durchscheinender Niederschlag, in sehr viel heissem Wasser löslich, daraus beim Erkalten in matten gelben, gezackten Blättchen krystallisirend, giebt sein Wasser sehr leicht ab. — *Kupfersalz*. Schmutzig grüne Nadeln, sich unter 100° zersetzend. — *Aethyläther*. Im Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Aether und Alkohol; Schmelzpunkt 35°, übrigens ein dem Phenol sehr ähnlicher Körper.

Orthoamidodichlorphenol wurde dargestellt durch Reduction der Nitrosäure mit

der berechneten Menge Zinn und überschüssiger Salzsäure, Auflösen der beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle in heissem Wasser und Behandeln mit Soda und essigsaurem Natron. Farblose, sich leicht bräunende, gestreifte Blättchen, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, schmilzt zwischen 165 und 166°, sublimirt in farblosen Blättchen; verbindet sich nicht mit Basen. — *Schwefelsäureverbindung*, $(C_6H_2Cl_2[NH_2]OH)_2H_2SO_4 + 3H_2O$ (gef. 21,48 H_2SO_4, 10,40 H_2O; ber. 21,15 H_2SO_4, 10,63 H_2O). Sehr lange, farblose, seideglänzende luftbeständige Nadeln, büschelförmig gruppirt, in heissem Alkohol wenig, in kaltem Wasser kaum löslich, nicht unzersetzt schmelzbar. — *Salzsäureverbindung*, $C_6H_2Cl_2(NH_2)OH.HCl$ (gef. 49,34, ber. 49,64 Cl). Krystallisirt aus Wasser in feinen, seideglänzenden Nadeln; aus Aetheralkohol in farblosen, kurzen, platten, nadelförmigen Krystallen; Schmelzpunkt nicht unter 230°; sublimirt vorsichtig erhitzt in weissen Blättchen.

Isomeres Dichlorphenol $C_6H_3Cl_2OH$ (gef. 44,02 C, 2,73 H, 43,38 Cl; ber. 44,17 C, 2,45 H, 43,56 Cl). Wurde aus dem schwefelsauren Orthoamidodichlorphenol dargestellt, indem man dieses in verdünnter Schwefelsäure vertheilte und in das stark gekühlte Gemisch überschüssiges salpetrigsaures Kalium eintrug; das als lichtbraunes Krystallmehl abgeschiedene Diazodichlorphenol wurde mit Wasser und Soda gekocht, dann mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt und aus dem Destillate das Dichlorphenol durch Krystallisation erhalten. In Wasser kaum, in Aether und Alkohol in jedem Verhältnisse löslich; riecht unangenehm durchdringend, färbt sich an der Luft gelblich oder schwach violett, schmilzt bei 65°, siedet zwischen 218—220°. (*Ann. Chem. Pharm. VII. Supplem. 198*).

Ueber Toluchinone,

von

Eug. Borgmann.

In einer früheren Mittheilung (*Zeitschr. f. Chem. N. F. IV. 118*) berichteten Gräbe und Borgmann, dass es ihnen gelungen, die nächst höheren Homologen der gechlorten Chinone darzustellen, indem sie Kresylalkohol mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelten. Verf. hat auf Gräbe's Veranlassung diese Verbindungen näher untersucht.

Trichlortoluchinon, $C_7H_3Cl_3O_2$ (gef. 37,4 C, 1,76 H; ber. 37,3 C, 1,5 H). Gelbe blättrige Krystalle, schwierig in kaltem, leichter in kochendem Alkohol löslich, sich daraus beim Erkalten wieder abscheidend, in Aether und Chloroform leicht löslich, in Wasser nur spurenweise; sublimirt mit den Wasserdämpfen. Schmelzpunkt war nicht genau festzustellen. In Kalilauge löst es sich mit rothbrauner Farbe, aus welcher Lösung sich nach einiger Zeit eine Verbindung in rothen Krystallen ausscheidet, die dem chloranilsauren Natron entspricht, deren genauere Untersuchung aber wegen Mangel an Material vorläufig unterbleiben musste. Der Zusammensetzung sowie den Eigenschaften zufolge ist das Trichlortoluchinon mit dem Trichlorchinon homolog:

$$C_6Cl_3\left\{\begin{matrix} H \\ O \\ O \end{matrix}\right. \!\!> \qquad\qquad C_6Cl_3\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ O \\ O \end{matrix}\right. \!\!>$$

Trichlorchinon   Trichlortoluchinon.

Die Dichlorverbindung konnte nicht rein abgeschieden werden, da dieselbe in zu geringer Menge entsteht. — Zur Darstellung des Trichlortoluchinons mischte man Kresylalkohol mit chlorsaurem Kali und setzte dazu gewöhnliche rohe, mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnte Salzsäure; dann wurde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich sehr viel freies Chlor und widrig riechende Zersetzungsproducte entwickelten. Es schied sich zunächst ein rothes Oel aus der Flüssigkeit ab, das nach einiger Zeit zähflüssig wurde und zu Boden sank. Man trug nun noch weitere Mengen von chlorsaurem Kali portionenweise ein, bis die ölige Flüssigkeit sich fast vollständig in gelbe Krystallblättchen verwandelt hatte. Diese waren ein Gemenge von Di- und Trichlorchinon, aus dem man letzteres durch häufiges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol rein gewann.

Trichlortoluhydrochinon, $C_7H_5Cl_3O_2$ (gef. 36,4 C, 2,4 H, 46,3 Cl; ber. 36,9 C, 2,2 H, 46,8 Cl). Farb- und geruchlose, in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer lösliche Krystallnadeln; Schmelzpunkt 212°, an feuchter Luft durch Oxydation grün werdend (daher muss beim Umkrystallisiren etwas schweflige Säure zugesetzt werden). Lässt sich unzersetzt sublimiren, löst sich in Natronlauge mit rother Farbe; die wässrige Lösung giebt mit Bleisalzen einen in Essigsäure löslichen Niederschlag; bei der Oxydation entsteht das entsprechende Chinon; aus der wässrigen Lösung werden durch rauchende Salpetersäure gelbe Krystallmassen von Trichlortoluchinon gefällt. Das Trichlortoluhydrochinon ist dem Trichlorhydrochinon homolog:

$$C_6Cl_3\begin{cases}H\\OH\\OH\end{cases} \qquad\qquad C_6Cl_3\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases}$$

Trichlorhydrochinon — Trichlortoluhydrochinon.

Darstellung: Das oben erhaltene Gemenge von Di- und Trichlortoluchinon wird in Wasser vertheilt und schweflige Säure eingeleitet, oder besser mit Wasser, welches vorher mit schwefliger Säure gesättigt ist, in eine Röhre geschlossen und einige Zeit auf 100° erhitzt; die entstandene Hydroverbindung wird abfiltrirt und aus grösseren Mengen kochenden Wassers oder verdünnten Alkohols krystallisirt. Man erhält ein Gemenge der Di- und Trichlorhydroverbindung, welches man durch mehrmaliges Umkrystallisiren reinigt.

Diacetyltrichlortoluhydrochinon, $C_6Cl_3\begin{cases}CH_3\\(O.C_2H_3O)_2\end{cases}$ (gef. 42,3 C, 3,0 H, 34,4 Cl; ber. 42,4 C, 2,8 H, 34,1 Cl). In Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich, wird von Natronlauge selbst beim Erwärmen nicht angegriffen, löst sich in rauchender Salpetersäure und wird beim Kochen langsam in Trichlortoluchinon verwandelt; unzersetzt sublimirbar in starken säulenförmigen Krystallnadeln; Schmelzpunkt 14°. Wird dargestellt durch längeres Erhitzen auf 100° von Trichlortoluhydrochinon mit überschüssigem Chloracetyl in einer geschlossenen Röhre (wobei Salzsäure frei wird), Abdestilliren des überschüssigen Chloracetyls und wiederholtes Waschen der entstandenen Krystalle mit Wasser und dann mit verdünnter Natronlauge; durch Sublimation wird die Verbindung rein erhalten.

Diäthyltrichlortoluhydrochinon, $C_6Cl_3\begin{cases}CH_3\\(O.C_2H_5)_2\end{cases}$ (gef. 46,3 C, 4,7 H, 37,0 Cl; ber. 46,5 C, 4,5 H, 37,5 Cl). Lange Krystallnadeln, durch Kalilauge nicht angegriffen, in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich, sublimirt in langen, feinen, farblosen Nadeln. Darstellung: Durch 4 Stunden langes Erhitzen auf 140—150° von 1 Mol. Trichlortoluchinon mit 2 Mol. Kalihydrat und etwas mehr als 2 Mol. Jodäthyl im zugeschlossenen Rohre; man erhält neben Jodkalium lange Nadeln der Aethylverbindung, welche man nach Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls auf dem Wasserbade mit conc. Natronlauge digerirt, mit Wasser gut abwäscht und sublimirt.

Monochlortoluhydrochinondisulphosäure, $C_6Cl\begin{cases}(CH_3)\\(OH)_2\\(SO_3H)_2\end{cases}$ (gef. 21,27 C, 1,46 H, 9,6 Cl, 19,46 K; ber. 21,29 C, 1,26 H, 9,00 Cl, 19,78 K). Weisse glänzende Krystallblättchen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Beim Uebergiessen mit Natronlauge sich zu einer gelben Flüssigkeit lösend, mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen, mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen gelblich gefärbten Niederschlag gebend, beide in Essigsäure löslich. Darstellung: Durch Auflösen von Trichlortoluchinon in einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kali, woraus sich das Sulphosalz nach einiger Zeit als körniger Niederschlag abscheidet; wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. (*Ann. Chem. Pharm. CLII. 248.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Butylcarbylamin; von A. GAUTIER, H. KOPP. Dasselbe wird nach G. erhalten, wenn man 2 Th. Butyljodür (Siedep. 118—121°) mit 5 Th. trockenem Silbercyanür in einem Kolben mit aufrechtem Kühler im Oelbade auf 130° erhitzt. Nachdem nach etwa $1^1/_2$ Stunde die Masse gelb und teigig geworden, und ein Gemenge von Butylen und Cyanwasserstoffsäure sich entwickelt, muss die Operation unterbrochen werden; denn sobald sich der Inhalt des Kolbens bräunt, vermindert sich die Ausbeute an Carbylamin beträchtlich. Das jetzt entstandene Doppelsalz, $CNC_4H_9,CNAg$, wird mit Wasser und Cyankalium versetzt, worauf sich unter Erwärmung eine ölige Schicht auf der Flüssigkeit abscheidet: unreines Butylcarbylamin, welches man durch Destillation reinigt. Es siedet gehörig rectificirt bei 114—117°: C_5H_9N (gef. 71,65—71,80 C, 10,73—10,64 H, 17,42—17,30 N; ber. 72,30 C, 10,84 H, 16,85 N). Farblose zähe Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, von widerlichem, an den der homologen Verbindungen erinnerndem Geruche; spec. Gew. 0,73 bei 4°, erstarrt noch nicht bei —66°, sondern wird nur teigig und opalisirend, und bei —35° wieder durchsichtig. Wasser und Mineralsäuren wirken darauf mit geringerer Heftigkeit ein, als auf die niedrigeren homologen Carbylamine, das Endresultat ist Bildung von Ameisensäure und Butylamin. Diese Reaction wurde nachgewiesen, indem man ein Gemisch von Butylcarbylamin und Wasser mit Chlorwasserstoffsäure ansäuerte, im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden lang auf 160° erhitzte, das Product mit Kali neutralisirte, der Destillation unterwarf, die alkalischen Dämpfe in wässriger Salzsäure auffing, eindampfte und den Rückstand mit absolutem Alkohol behandelte. Das entstandene chlorwasserstoffsaure Salz war vollständig löslich; es enthielt also keine Spur von Ammoniak, und es konnte sich auch keine Valeriansäure gebildet haben. Das Platindoppelsalz wurde dargestellt, welches 35,64—35,39 Platin ergab, während die Formel $\left[N\begin{cases}C_4H_9\\H_2\end{cases}HCl\right]_2PtCl_4$ 35,14 verlangt. — Uebrigens bemerkt Verf., dass das Butylamin nur schwer rein erhalten wird, weil schon das Butyljodür nur schwierig in reinem Zustande gewonnen werden kann, und das Doppelcyanür, $CNC_4H_9,CNAg$, äusserst leicht zersetzbar ist. *(Bull. Soc. chim.* [2] *222.)* — KOPP bemerkt hierzu, dass bei den Carbylaminen, $C_nH_{2n-1}N$ der Zusammensetzungsdifferenz, CH_2, die so häufig auftretende Siedepunktsdifferenz 19° nicht zu entsprechen scheint. Nach GAUTIER sieden nämlich:

Methylcarbylamin, C_2H_3N, bei 59,6 } Diff. = 18,5.
Aethylcarbylamin, C_3H_5N, bei 78,1 }
Butylcarbylamin, C_5H_9N, bei 114—117°, Diff. 2 × (18—19,5).

Der Siedepunkt des normalen Propylcarbylamins wird bei 97° liegen, der des Isopropylcarbylamins bei 87° *(C.-Bl. 1869. 200.)*. — Für die isomeren Nitrile sind die Siedepunkte grösstentheils nur unsicher bekannt und selbst für die niedrigeren Glieder der Reihe stimmen die neueren Angaben von ENGLER und GAUTIER nicht so zusammen, dass sich beurtheilen liesse, welche Siedepunktsdifferenz der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entspricht. *(Ann. Ch. Pharm. CLII. 222. Note.)*

Ueber die Condensationsproducte des Valeraldehyds; von J. RIBAN. Erhitzt man Valeraldehyd in geschlossenen Röhren auf 240°, so entsteht Wasser, ein zwischen 190 und 195° siedender Körper, und ausserdem Producte, die oberhalb 200° destilliren. Die Analyse des zwischen 190 und 195° siedenden Körpers führte zu der Formel $C_{10}H_{18}O$, welche 2 Mol. Valeraldehyd minus 1 Mol. Wasser entspricht. Um die Verbindung in grossen Mengen darzustellen, muss man die zugeschmolzenen Röhren von Zeit zu Zeit öffnen, um das entstandene Wasser zu entfernen, und die unterhalb 160° siedenden Producte durch Destillation zu sammeln, welche man dann von Neuem einer Temperatur von 240° aussetzt; durch drei- bis viermalige Wiederholung dieser Operation erreicht man die fast vollständige Umwandlung des Aldehyds in seine Condensationsproducte. Durch fractionirte Destillation in einer sauerstofffreien Atmosphäre scheidet man den zwischen 190 und 195° siedenden Körper ab. Derselbe ist sehr oxydirbar; wenn man ihn in dünnen Schichten ganz trockener Luft aussetzt, oder ihn in einer lufthaltigen Atmosphäre rectificirt, so geht er in ein Oxydationsproduct über, während gleichzeitig sein Siedepunkt steigt. Nach 2 Monate langer Aussetzung war die Grenze dieser Oxydation noch nicht erreicht.

Dieselbe Beobachtung ist schon früher von BORODIN gemacht. Der Verf., der davon keine Kenntniss hatte, giebt obige Mittheilung, da er seine Untersuchungen über diesen Gegenstand fortzusetzen gedenkt. *(Bull. Soc. chim.* [2] *XIII. 24.)*

Ueber das Sassafrasöl; von E. GRIMAUX und J. RUOTTE. Das Oel von *Laurus Sassafras* ist frisch rectificirt farblos, wird aber unter der Einwirkung von Luft und Licht allmälig gelb; es riecht ähnlich dem Fenchelöle; spec. Gew. 1,0815 bei 0°. Dreht die Polarisationsebene nach rechts (bei einer Schicht von 10 Cm. Dicke um 3,5°). Es ist ein Gemenge eines rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffes und eines optisch inactiven sauerstoffhaltigen Körpers; ausserdem enthält es geringe Mengen einer Substanz, welche ein Phenol zu sein scheint und ihm die Eigenschaft mittheilt, das salpetersaure Silber in der Siedehitze zu reduciren. Man gewinnt letztere, wenn man das Sassafrasöl

mit wässrigem Kali schüttelt, und die Lösung mit Salzsäure versetzt: es scheiden sich einige ölige Tropfen ab, welche stark nach Nelkensäure riechen und mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung geben. Durch Destillation mit Wasserdampf konnte man eine geringe, zur Analyse ausreichende Menge einer farblosen Flüssigkeit erhalten, welche 74,73 Θ und 6,46 H enthielt. — Der erwähnte rechtsdrehende Kohlenwasserstoff, *Safren*, hat die Formel $\Theta_{10}H_{16}$ (gef 88,83 Θ, 12,07 H; ber. 88,23 Θ, 11,77 H). Dampfdichte gef. 4,71, ber. 4,7; Siedepunkt 155—157°. Rotationsvermögen für eine Schicht von 10 Cm. Dicke 17,5° (nach rechts); spec. Gew. 0,8355. — Der sauerstoffhaltige Körper destillirt aus dem rohen Oel zwischen 230 und 236° über. Er ist *Safrol*, $\Theta_{10}H_{10}\Theta_2$ (gef. 73,88 —73,74 Θ, 6,35—6,60 H; ber. 74,07 Θ, 6,17 H). Siedepunkt 231 und 233°. Es verharzt ein wenig beim starken Erhitzen, in Wasser unlöslich, aber doch nur schwierig mittels Chlorcalcium wasserfrei zu erhalten. Man muss es vor der Analyse in einem Strome von reinem Wasserstoffgase rectificiren. Riecht dem Sassafrasöle ähnlich; spec. Gew. 1,1141 bei 0°; bleibt bei —20° noch flüssig und ist optisch inactiv. (Nach Saint-Evre [*C.-Bl. 1844, 542*] besteht dieser Körper aus 74,07 Θ, 6,17 H, und scheidet sich in einer Kältemischung aus 12 Th. Eis, 5 Th. Kochsalz und 5 Th. salpetersaurem Ammoniak nach 5—6 Stunden in Form grosser prismatischer Krystalle ab.) Das Safrol verbindet sich mit den zweifach schwefligsauren Alkalien, wird durch Natrium nicht zersetzt, zersetzt nicht das Benzoylchlorür beim Sieden, löst sich nicht in alkoholischem Kali, selbst nicht bei 120°; erleidet aber bei 180° durch solche Kalilösung eine tief gehende Zersetzung und verwandelt sich in ein schwarzes nicht krystallisirbares Harz. Mit siedender Jodwasserstoffsäure giebt es bei 127° ein dickes jodhaltiges Oel. Mit Phosphorsuperchlorid entsteht ein zähflüssiges Product, wahrscheinlich einfach gechlortes Safrol. Diese Verbindung hat das Aussehen und die Eigenschaften der einfach gebromten Derivate, welche man erhält, wenn man 1 Mol. zu 1 Mol. Safrol setzt; wenn man aber einen grossen Ueberschuss von Brom anwendet, so erhält man starres, krystallisirbares *5fach gebromtes Safrol*, $\Theta_{10}H_5Br_5\Theta_2$ (gef. 21,2 C, 1,3 H, 72,2 Br; ber. 21,5 C, 0,9 H, 71,8 Br.). Schmelzpunkt 169—170°, wenig löslich in Alkohol und Aether selbst beim Sieden, löslich in Chloroform (1 : 15). Neben diesem entsteht noch eine sehr geringe Menge eines anderen bei 109° schmelzenden Bromderivates. — Durch verdünnte Salpetersäure wird Safrol unter Anwendung von Oxalsäure verharzt, in rauchender löst es sich unter Bildung eines nicht krystallisirbaren, in Alkalien mit blutrother Färbung löslichen Derivates. Mit Chlorzink oder wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, zersetzt es sich rasch unter Hervorbringung einer voluminösen Kohle, ebenso wirkt Schwefelsäure. Geschmolzenes Kali wirkt wenig; bei der Destillation des Sassafrasöles über geschmolzenes Kali wird der Siedepunkt des ersteren geändert: die Portionen, welche zwischen 230 und 234° übergingen, gehen nun bei 240 und 250° über, namentlich bei 247 und 248°; die Analyse dieses Destillates ergab Zahlen, wie die des Oeles selbst. *(Compt. rend. LXVIII, 928).*

Einwirkung des Mangansuperoxyds auf Harnsäure; von C. Gilbert-Wheeler. Wird Harnsäure mit Mangansuperoxyd und Wasser erhitzt und so lange verdünnte Schwefelsäure in kleinen Mengen zugesetzt, bis die Reaction zu Ende ist, so setzt das Filtrat nach der Concentration grosse hexagonale Tafeln von *Parabansäure* ab. — Erhitzt man Harnsäure mit Wasser zum Sieden und trägt so lange Mangansuperoxyd ein, als sich Kohlensäure entwickelt, so bildet sich *oxalsaures* Mangan, welches mit dem Mangansuperoxyd auf dem Filter bleibt und *Allantoin*, das aus dem concentrirten Filtrate anschiesst. Nach dem Entfärben mit Thierkohle sind die Krystalle geschmacklos, lösen sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser; durch Sublimat wird ihre Lösung nicht gefällt, mit salpetersaurem Silber dagegen giebt sie einen voluminösen Niederschlag; salpetersaures Silber und Ammoniak gab einen weissen, glitzernden Niederschlag; beim Erhitzen entwickelten sie Cyanammonium. Die Krystalle gaben 30,13 % Θ und 4,09 H (ber. 30,4 Θ und 3,8 H). Die Mutterlauge enthielt viel Harnstoff und eine geringe Menge amorpher Substanz — Wird Harnsäure mit Mangansuperoxyd und nur wenig Wasser erhitzt, so bildet sich Harnstoff, Oxalsäure, Kohlensäure und nur eine kleine Menge Allantoin. — Das Mangansuperoxyd wirkt also auf die Harnsäure wie das Bleisuperoxyd. *(Sillim. Journ. [2] XLIV. 218.)*

Asparagin wird nach Campani durch übermangansaures Kali in Ammoniak, Oxalsäure und Kohlensäure verwandelt; dabei treten geringe Spuren von Cyanwasserstoff auf. *(C. r. LXIX. 733.)*

Künstlich krystallisirtes Silberamalgam, nach E. Dumas. Ungefähr 10 Kgrm. silberhaltigen Quecksilbers, wahrscheinlich seit dem Jahre 1832 aufbewahrt, hinterliessen beim Filtriren durch Leder Krystalle, welche 27,4 Silber und 42,6 Quecksilber enthielten. Diess entspricht etwa der Formel $AgHg_3$ (ber. 26,5 Ag, 73,5 Hg), während das natürlich vorkommende Amalgam die Zusammensetzung $AgHg_2$ hat. *(C. r. LXIX. 759.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 22. **Chemisches Central-Blatt.** 1. Juni 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

* Boisbaudran, Lecoq de, Die Constitution der leuchtenden Spectren. *(C. r. LXX. 974.)* — * Desains, P., Untersuchungen über die Wärmespectren. *(A. a. O. 985.)*

Auch Amato selbst hat sich, wie Krämer u. Pinner sowie Kekulé, überzeugt, dass von Salzsäure und Phosphoroxychlorid befreites *Aethylidenchlorür* selbst bei 150° nicht auf Aldehyd einwirkt, dass sich dabei kein *Krotonaldehyd* bildet und das Aethylidenchlorür vollständig wiedergewonnen werden kann. Der unter Einwirkung von wenig Salzsäure entstehende Krotonaldehyd bildet sich also durch Condensation zweier Aldehydmoleküle. *(Ber. ch. Ges. III. 412.)* — H. Schiff nimmt zur Erklärung der Condensation des Aldehyds unter Einwirkung der Salzsäure an, dass sich erst ein wenig stabiles Chlorhydrin bildet, das sich darauf mit Aldehyd unter Rückbildung von Salzsäure umsetzt *(a. a. O. 413)*. — *Aethylidenchlorür* wirkt nach H. Schiff erst bei 150—170° *auf Anilin* unter Bildung von *Diäthendiphenamin*, $N_2\{(C_2H_4)_2.(C_6H_5)_2$. Aethendiphenamin, das bei der Einwirkung von Aldehyd auf Anilin zugleich entsteht, war nicht vorhanden. *(A. a. O. 415.)* — Bei dem Versuche, *Oenanthol* unter Mitwirkung von Salzsäure zu condensiren, hat H. Schiff unter den Producten eine krystallinische, leicht schmelzbare Säure erhalten, die vielleicht $C_9H_{16}O_2$, der Akrylsäurereihe angehörig, ist. *(A. a. O. 414.)*

Kolbe *(C-Bl. 1869. 340)* gründet die Annahme, dass das *Akrolein* nicht als ein Aldehyd, sondern als ein Aceton, und demnach der Allylalkohol nicht als primärer, sondern als secundärer Alkohol aufzufassen sei, auf die Thatsache, dass das Glycerin unter fast gleichen Bedingungen Isopropyljodür und Allyljodür giebt und auf die Beobachtung von Linnemann, dass sich Isopropylalkohol aus Akrolein durch directe Wasserstoffaddition bildet. Gegen diese Auffassung sprechen nach A. Claus einerseits theoretische Bedenken (Bildung von Akrylsäure aus Akrolein unter Umlagerung des Kohlenstoffkerns), andererseits der Umstand, dass sich, wie Claus fand, bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoffe auf Akrolein unter keinen Umständen Isopropylalkohol bildet. Auch hat Linnemann den Alkohol direct nicht sicher nachgewiesen, sondern seine Gegenwart wesentlich nur aus der Bildung von Isopropyljodür bei der Jodirung der erhaltenen Alkohole erschlossen; der Isopropylalkohol ist hier aber aus dem Allylalkohole (Jodallyl) hervorgegangen. Den Isopropylalkohol hat Verf. durch Oxydation zu Aceton mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure nachzuweisen gesucht, wodurch sich die geringsten Mengen desselben noch nachweisen lassen. Bei der Behandlung von wässrigem, namentlich säurefreien Akrolein mit Natriumamalgam besteht die Hauptreaction in der Einwirkung des sich bildenden Natronhydrats, es entsteht fast nur Hexakrolsäure neben sehr wenig alkoholischen Producten; wird Akrolein mit Zink

und Salzsäure behandelt, so besteht das Product grösstentheils aus Allylalkohol; Normalpropylalkohol scheint sich nicht in grösseren Mengen zu bilden. *(Ber. ch. Ges. III. 404.)* — Bei der Einwirkung von *Brom auf Dichlorhydrin* (nach gleichen Molekülen) entsteht nach L. Carius nicht blos Bromdichlorhydrin, $C_3H_5BrCl_2O$ (das auch jetzt noch nicht sicher rein erhalten wurde), sondern auch *Dichlordibromaceton*, $C_3H_2Cl_2Br_2O$; dabei bleibt noch Dichlorhydrin unverändert. Die Art der Producte bleibt dieselbe, wenn man das Gemenge mit oder ohne Wasser erhitzt, ihr gegenseitiges Mengenverhältniss scheint aber nach der Art des Erhitzens verschieden zu sein; bei raschem Erhitzen entsteht mehr (bis $^1/_3$ des Dichlorhydrins) von dem Acetonderivat. Wendet man mehr Brom an, so bildet sich auch mehr von dem Acetonabkömmlinge, aber noch ein bromreicherer Körper. Beim Schütteln des rohen Products mit Wasser scheidet sich $C_3H_2Cl_2Br_2O + (OH_2)_4$ ab (von Wolff, *C.-Bl. 1870. 52* als $C_3H_5BrCl_2O + OH_2$ beschrieben) und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser rein erhalten. Die entwässerte Verbindung (gef. 12,39 p. c. C, 0,91 H, 80,77 Br + Cl; ber. 12,63 C, 0,70 H, 81,06 Br + Cl) ist eine farblose, schwere, bei —10° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, deren Dampf die Augen angreift, die sich nicht unzersetzt destilliren lässt und die an der Luft Wasser anzieht. Ihre Krystallwasserverbindung (gef. 20,04, ber. 20,17 p. c. OH_2; lufttrocken gef. 9,72 C, 2,95 H, 64,61 Br + Cl; ber. 10,07 C, 2,81 H, 64,71 Br + Cl) bildet weisse Krystallschuppen, die über Schwefelsäure oder beim Schmelzen ihr Wasser verlieren; bildet schon bei 49—50,5° zwei Flüssigkeitsschichten. Die Substanz wird durch Wasser, Alkohol und sehr leicht durch Alkalien (Bariumhydrat), und zwar in gleicher Weise zersetzt, in Chlor- und Bromwasserstoff, Ameisensäure und Glykolsäure, sowie Spuren Kohlensäure, Essigsäure und einen ätherartigen chlorhaltigen Körper, nach $C_3H_2Cl_2Br_2O + (OH_2)_4 = (ClH)_2 + (BrH)_2 + CH_2O_2 + C_2H_4O_3$ und nach $C_3H_2Cl_2Br_2O + (OH_2)_3 = (ClH)_2 + (BrH)_2 + CO_2 + C_2H_4O_2$; bei Anwendung von Alkohol tritt (bei 160°) statt des Chlor- und Bromwasserstoffs Chlor- und Bromäthyl auf; bei Anwendung von, namentlich conc. Barytwasser auch Oxalsäure. Mit Jodwasserstoff scheint die Verbindung wieder Dichlorhydrin zu liefern und auch ihr Chlor und Brom auszutauschen. Verf. ertheilt der Verbindung die Constitution $CH_2Cl — CO — CClBr_2$ und nimmt an, sie sei entstanden nach $CH_2Cl — CHO.H — CH_2Cl + Br_6 = CH_2Cl — CHO.Br — CBr_2Cl + (BrH)_3$ und $CH_2Cl — CHO.Br — CBr_2Cl = CH_2Cl — CO — CBr_2Cl + BrH$. Da das Product aus Dichlorhydrin und Brom ein Gemenge ist, so kann der aus ihm dargestellte *Propylphycit* auch nicht sicher als reine Verbindung betrachtet werden; die bei Zerlegung des Products mit Bariumhydrat auftretenden Säuren sind keine anderen, als die erwähnten; der rohe sog. Propylphycit enthält besonders die Glykolsäure; Glycerinsäure oder deren Aldehyd (Claus, *C.-Bl. 1870. 83*) hat Verf. nie nachweisen können; enthält der rohe Propylphycit Glycerin, so muss durch Oxydation mit Salpetersäure allerdings Glycerinsäure entstehen. *(Ber. ch. Ges. III. 393.)*

Die Ausbeute an *Pyroweinsäure* beim Erhitzen von Weinsäure und Bimstein ist nur gering (7 p. c. Arppe). A. Béchamp vermuthete, dass das Wasser, welches bei der vorläufigen Umwandlung der Weinsäure in ihr Anhydrid auftritt, diesen Verlust bedingt, und hat deshalb die Pyroweinsäure aus dem Weinsäureanhydrid dargestellt. Weinsäure (400 Grm.) wurde 15—20 Min. lang im Schmelzen erhalten und die Temperatur noch ein wenig gesteigert, bis sich saure Dämpfe zu entwickeln begannen, in die noch flüssige Masse das gleiche Gewicht fein gepulverten, frisch geglühten und noch heissen Bimsteins eingetragen, die Masse nach dem Erkalten zerkleinert und mit derselben eine Retorte zu $^3/_4$ angefüllt. Dann wurde im Sandbade (8—9 St.) erhitzt, Anfangs mässig, und sich dabei nach der Schnelligkeit der Destillation und namentlich der Entwickelung der Dämpfe und Gase gerichtet. Das blos schwach gefärbte Destillat wurde in seinem Vol. Wasser gelöst, um etwas empyreumatisches Oel abzufiltriren, das Filtrat eingedampft und der Rückstand 2—3mal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug nahezu 20 p. c. *(C. r. LXX. 1000.)*

Der Synthese des Krotonaldehyd aus Acetaldehyds entsprechend, bildet sich nach Schiff auch die *Zimmtsäure* aus Benzaldehyd und Essigsäure, aber nur unter Mitwirkung von geringen Mengen Chlorwasserstoff (oder Chlorzink) bei 110—120°, während das Aldehyd und die Säure für sich, selbst bei 160°, keine Zimmtsäure geben. Die Ausbeute ist nur gering und das Product mit Benzoësäure verunreinigt. Bei Anwendung von mehr Salzsäure wird die Ausbeute eher vermindert als vermehrt, die gebildete Zimmtsäure in Kohlensäure und Metastyrol zerlegt (Erlenmeyer beobachtete die Bildung von Distyrol bei der Einwirkung von Salzsäure auf Zimmtsäure). Zur Erklärung dieser Bildung von Polystyrolen nimmt Verf. an, dass sich zunächst Phenylchlorpropionsäure bildet, sich dann von dieser Salzsäure und Kohlensäure abspalten und sich mehrere Kohlenwasserstoffrückstände mit den freien Affinitäten an einander ketten. *(Ber. ch. Ges. III. 413.)* — Da man, wie H. Limpricht bemerkt, die beiden Atome Phenyl in der Benzilsäure an ein und dasselbe Atom C angelagert annehmen muss $\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2HO \\ | \\ COHO \end{array}$, so kommt dem *Toluylen* die Formel $\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array}$ zu. Das

Toluylenoxyd (Desoxybenzoin), $\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\CH_2\end{matrix}>O$, erhält man nach LIMPRICHT und SCHWANERT neben Toluylen beim Erhitzen von Benzoin mit Zinkstaub, am besten aus gebromtem Toluylen, $C_{14}H_{11}Br$, das mit Wasser bei 180° in Toluylenoxyd und HBr zerfällt; bei 54° schmelzende Tafeln. Beim Kochen der beiden Modificationen des Toluylenalkohols mit verdünnter Schwefelsäure entstehen zwei Isomere des Toluylenoxyds, bei 132° schmelzende glasglänzende Nadeln und ein Oel. Zinkstaub verwandelt das Toluylenoxyd in Toluylen, $C_{14}H_{12}$, ebenso Jodwasserstoffsäure bei 180°; bei längerer Einwirkung von HJ entsteht Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$. Zink und Salzsäure, noch besser Natriumamalgam, führen das Toluylenoxyd in $C_{28}H_{26}O_2$, bei 156° schmelzende kleine glasglänzende Nadeln, darauf in *Toluylenhydrat*, $\left\{\begin{matrix}C(C_6H_5)_2HO\\CH_3\end{matrix}\right.$, über; dieses entsteht auch beim Erhitzen des Toluylenoxyds mit weingeistigem Kali, nach $3\,C_{14}H_{12}O + 2\,C_2H_6O = 2\,C_{14}H_{14}O + C_{18}H_{18}O_2 + H_2O$, oder, neben Benzoësäure, beim Erhitzen des Toluylenalkohols mit weingeistigem Kali, nach $3\,C_{14}H_{14}O_2 = 2\,C_{14}H_{14}O + 2\,C_7H_6O_2 + H_2$. Das Toluylenhydrat bildet bei 62° schmelzende, lange, feine, in Alkohol und in Aether sehr leicht lösliche Nadeln, giebt beim Erwärmen mit Salpetersäure wieder Toluylenoxyd, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 170° oder mit überschüssigem Chloracetyl auf 150° dagegen Toluylen. Bei sehr gelindem Erwärmen mit Chloracetyl liefert es $\left\{\begin{matrix}C(C_6H_5)_2(C_2H_3O)O\\CH_3\end{matrix}\right.$, ein farbloses, nicht krystallisirendes Oel. Die erwähnte Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$, vielleicht $\left\{\begin{matrix}C(C_6H_5)_2(C_2H_3O)\\CH_2(C_2H_3O)\end{matrix}\right.$ krystallisirt in feinen, bei 100° schmelzenden Nadeln, löst sich in weingeistigem Kali und wird daraus nicht durch Wasser, aber durch Säuren gefällt, und verwandelt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° in bei 132° schmelzende Nadeln von gleicher Zusammensetzung. Brom ersetzt im CH_2 des Toluylenoxyds 1 oder 2 H. Das *einfach gebromte Toluylenoxyd* bildet bei 50° schmelzende, warzenförmige, weisse Krystalle, welche das Brom vollständig beim Erhitzen mit Wasser auf 160° abgeben, oder beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 150°, beim Digeriren der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam und beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Silberlösung. Das *zweifach gebromte Toluylenoxyd* bildet bei 110—112° schmelzende, solide, vollkommen weisse Prismen und entspricht dem Chlorbenzil; wie dieses giebt es Benzil, $\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\CO\end{matrix}>O$, beim Behandeln der weingeistigen Lösung mit Silberlösung oder beim Erhitzen mit Wasser auf 160°, und Toluylenoxyd beim Behandeln der weingeistigen Lösung mit Zink und Salzsäure. Das von Verff. schon früher beschriebene *gebromte Toluylen*, $CHBr = C(C_6H_5)_2$, entspricht der von ZININ aus Toluylenoxyd und Phosphorchlorid dargestellten Verbindung $C_{14}H_{11}Cl$; es krystallisirt bei starker Kälte in bei 25° schmelzenden Krystallen und giebt beim Erhitzen mit essigsaurem Silber und Eisessig die ölförmige Verbindung $\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\CH(C_2H_3O)\end{matrix}>O$, welche bei der Destillation unter Luftdruck Toluylen, bei der Destillation im Vacuum Toluylenoxyd giebt, sich mit Wasser bei 200° in Toluylenoxyd und Essigsäure, und beim Kochen mit weingeistigem Kali in Essigsäure, Tolan, $C_{14}H_{10}$, und Wasser zersetzt. *(Ber. ch. Ges. III. 391.)* — Die *Benzilsäure* oder Diphenylglykolsäure lässt sich nach A. JENA nur aus dem Benzil darstellen. Ihr Bariumsalz, $(C_{14}H_{11}O_3)_2Ba + 6H_2O$), leicht lösliche weisse Krystallkrusten, zerlegt sich bei der Destillation in Kohlensäure und *Benzhydrol*, $C_{13}H_{12}O$. Die Säure liefert mit oxydirenden Substanzen, und ihr Silbersalz bei der Destillation, *Benzophenon*, $C_{13}H_{10}O$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht sie in *Diphenylessigsäure*, $C(C_6H_5)_2H - COHO$, über, bei 146° schmelzende Nadeln, die sich weder beim Erhitzen noch mit Schwefelsäure roth färben, sich aber in warmer Schwefelsäure mit grüngelber Färbung lösen; ihr Bariumsalz, $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$, und ihr Silbersalz, $C_{14}H_{11}AgO_2 + 2H_2O$, krystallisiren; das Bariumsalz giebt bei der Destillation mit wenig Natronkalk *Diphenylsumpfgas*, $C(C_6H_5)_2H_2$, bei 26,4° schmelzende, klinorrhombische, sehr angenehm nach Orangen riechende Prismen. Von Chromsäure wird die Diphenylessigsäure sehr langsam zu Kohlensäure, Wasser und Benzophenon oxydirt. Die Diphenylglykolsäure durch Phosphorsäure in ihr Anhydrid, Benzil, überzuführen, gelang insofern nicht vollkommen, als keine Krystalle, sondern nur ein Oel erhalten wurde, das aber, wie das Benzil, durch Erhitzen mit Wasser und mit weingeistigem Kali in Diphenylglykolsäure überging. Bei der Destillation mit Natronkalk liefert das Benzil neben Benzol auch reichlich Benzophenon, beim Erhitzen mit weingeistigem Kaliumsulphhydrat Benzoin, $C_{14}H_{12}O_2$, und Toluylenoxyd, $C_{14}H_{12}O$. *(A. u. O. 415.)*

Nach der Reduction des *Indigblaus* durch Zucker, Alkohol und Natronhydrat wird bisweilen durch Zutritt von Luft kein Indigblau wieder abgeschieden. E. SCHUNCK hat nun gefunden, dass das Indigblau in derselben Weise verändert wird, wenn man statt des Zuckers essigsaures oder ameisensaures Natron nimmt und anhaltend kocht. In beiden Fällen ent-

säure und Kohlensäure; die der Bernsteinsäure homologe *Pyroweinsäure* dagegen lieferte keine flüchtige Säure, sondern nur Kohlensäure und Sumpfgas, das durch (negative) Reactionen und die Verbrennung nachgewiesen wurde. *(C. r. LXX 999.)* — Thorey, E., Ueber die Vertheilung des Stickstoffs im schwarzen und weissen Bilsenkraute in verschiedenen Entwickelungsperioden *(Pharm. Ztschr. Russl. IX. 129.)*

Böttger schlägt vor, einen Auszug von 1 Th. scharf getrockneter Alkannawurzel in 4 Th Aether (Alkannin von Hirzel in Leipzig) zur Anfertigung von *Reagenspapier* zu benutzen. Die trockenen Papierstreifen (aus schwedischem Papier) sind rosaroth und werden durch eine Spur Alkali blau. Die durch eine (0,2proc.) Sodalösung blau gefärbten Streifen röthen sich durch eine Spur freier Säure. *(Vjhrschr. techn. Ch., XIX. 282; Polyt. Notizbl. 1870. 143.)* — Kerpely, A., Ueber Hüttenanlagen. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 108. 165.)* — Heberle. E, Altes und Neues über Aufbereitung. *(A. a. O. 161. 167.)* — Neue Untersuchungen über den Heaton'schen Stahl. *(Berggeist 1870. No. 33; Oester. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. XVIII. 129.)* — L., v. d., Zinköfen mit Gasfeuerung. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 165.)* — *Zinkgrün* nach Elsner. Ein dunkelgrünes Pulver erhält man, wenn man einen Brei von 5 Th. Zinkoxyd, 1 Th. schwefelsauren Kobaltoxydul und Wasser trocknet und der Rothgluth aussetzt; 10 Th. Zinkoxyd und 1 Th. Kobaltsalz geben ein grasgrünes, 20 Th. Zinkoxyd und 1 Th. Kobaltsalz ein hellgrasgrünes Pulver. Das letzte ersetzt in manchen Fällen das Schweinfurter Grün und hält sich gut auf Kalkanstrich. *(Polyt. Notizbl. XXV. 142.)* — *Kupfer und Messing* lässt sich nach R. Böttger in wenig Minuten *mit einer* spiegelblanken festen *Zinkschicht überziehen*, wenn man sie in eine siedende, granulirtes Zink oder Zinkstaub enthaltende Salmiaklösung legt. *(A. a. O. 113.)* — E. Pelouze wendet die *Schwefelsäure zum Reinigen des Leuchtgases* in folgender Weise an; er besprengt sein Reinigungsmaterial (Eisenoxyd und Sägespäne) mit Wasser, welches mit 20 p. c. Schwefelsäure von 53° B. (Dichte 1,53) versetzt ist und lässt das Material bis zum erforderlichen Grade abtrocknen. Nach dem Gebrauche muss man von Zeit zu Zeit die Schwefelsäure erneuern, um die an Ammoniak gebundene Säure zu ersetzen. Häuft sich viel schwefelsaures Ammoniak in der Masse an, so wäscht man sie mit Wasser aus. Dieses Reinigungsverfahren soll auch die Ausscheidung des Naphtalins verhindern. *(J. f. Gasbel. 1870. 155; Polyt. C.-Bl. 1870. 709.)* — *Gewebe aus Pflanzenstoffen* macht Neumann dadurch *wasserdicht* und zugleich erheblich *fester*, dass er sie durch ein Schwefelsäurdbad von 40—66° B. (für Leinwand 57° B.) zieht (nur 10 Sec. bis 2 Min. darin verweilen lässt), dann sofort säurefrei wäscht und erst in der Luft und dann auf heissen Walzen trocknet Die Oberfläche des Gewebes wird dabei in eine dem Pergamentpapiere ähnliche Substanz verwandelt. *(Gén. ind. Août 1869. 73; Polyt. C-Bl. 1870. 713.)* — Das *Stärken* vegetabilischer Gewebe ersetzt Lange, indem er sie mit conc. oder mit $^1/_4$—$^1/_3$ Wasser versetzte Schwefelsäure oder mit einer conc. Chlorzinklösung behandelt und sofort wäscht; die Zeuge werden dadurch nicht blos dauernd gestärkt, sondern fixiren die Farbe auch leichter und besser und lassen sich selbst mit weniger Farbstoff lebhafter färben. *(Gén. ind., Nov. 1869. 269; Polyt. C.-Bl. 1870. 714.)* — Winkler, C., Versuche über das Bleichen von Holzstoff. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 192.)* — Artus, *Darstellung von Estrich* (aus 4 Th. gebranntem Gyps, 1 Th. Stücke ungebrannten Gypses oder kohlensauren Kalks oder Dolomits und 1 Th. Sand). *(Vjhrschr techn. Ch. X. 352; Polyt. Notizbl. XXV. 139.)* — Trauzl, J., Die Vortheile des Dynamids. *(Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. XVIII. 181.)* — *Gebleichter Schellack löst sich* leicht *in Alkohol*, wenn man ihn vorher im Aether hat aufquellen lassen. *(Polyt. Notizbl. XXV. 128)*

Ueber die jodirten Salicylsäuren, die Oxysalicylsäure und Hypogallussäure,

von

Dr. P. Liechti.

Die Salicylsäure, $C_7H_6O_3$, welche der Reihe der Monoxybenzoësäuren angehört, liefert durch Einführung eines Hydroxylatoms an Stelle von Wasserstoff Oxysalicylsäure (Lautemann), während die beiden anderen isomeren Säuren der Monoxyreihe, die Oxybenzoësäure und die Paraoxybenzoësäure in eine mit Oxysalicylsäure isomere Säure übergehen, welche von Barth (*C.-Bl. 1869. 455*) Dioxybenzoësäure genannt wurde. (Dieselbe ist identisch mit der von Strecker aus der Piperinsäure [*C.-Bl. 1861. 672*] erhaltenen Protocatechusäure und der von Hesse aus Chinasäure dar-

gestellten Carbohydrochinonsäure [LAUTEMANN, *Ann. Ch. Ph. CXX.131*]). Diesen beiden Säuren, der Oxysalicylsäure und der Protocatechusäure scheint sich eine dritte isomere, die Hypogallussäure, $C_7H_6O_4$, anzuschliessen, welche MATHIESSEN und FOSTER (*Ann. Suppl. I. 333*) durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Hemipinsäure erhalten haben. Die folgenden Untersuchungen sind zu dem Zwecke angestellt worden, zu untersuchen, ob die Hypogallussäure, welche grosse Aehnlichkeit mit der Oxysalicylsäure zu besitzen scheint, mit dieser identisch ist, oder nicht. Es wurde demnach Salicylsäure zunächst in Jodosalicylsäure verwandelt, und diese dann in Oxysalicylsäure übergeführt. Diese Gelegenheit benützte der Verf., um die Salze der *Mono-* und *Dijodsalicylsäure* genauer zu studiren. Die Darstellung beider gelingt am besten durch Behandlung der gelösten Salicylsäure mit Jod und Jodsäure. Man löst einen Theil Salicylsäure in 25 Th. Wasser und erhitzt bis nahe zum Sieden; dann trägt man 1 Th. Jod und 1/3 Th. Jodsäure ein und hält noch einige Zeit die frühere Temperatur. Die Flüssigkeit trübt sich rasch und am Boden sammelt sich eine braune ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt; noch ehe dies eintritt, wird die überstehende milchige Flüssigkeit von dem Oel abgegossen und letzteres einige Male mit ganz heissem Wasser abgewaschen, um die noch unveränderte Salicylsäure zu entfernen. Das erstarrte Oel ist ein Gemenge von Mono- und Dijodsalicylsäure; man trennt beide, wenn man sie noch feucht mit einer Lösung von 1 Th. käuflichem kohlensauren Ammoniak in 10 Th. Wasser behandelt. Wenn hierbei alle Erwärmung vermieden wird, so löst sich in letzterer nur Monojodosalicylsäure, welche aus der filtrirten Lösung mit Salzsäure gefällt wird. Doch eignet sich diese Methode nicht zur Trennung der Säuren in grossem Massstab; hierzu wendet man besser das schon von LAUTEMANN angegebene Verfahren an, indem man das Säuregemenge in kohlensaurem Natron löst und vorsichtig zur Krystallisation verdampft. Die zuerst anschiessenden atlasglänzenden Nadeln sind dijodsalicylsaures Natron; später treten schuppenförmige Blättchen von monojodsalicylsaurem Natron auf. Beide können durch wiederholtes Umkrystallisiren völlig gereinigt werden. Bei der wiederholten Darstellung hat der Verf. aus 50 Gr. Salicylsäure durchschnittlich 50 Gr. Monojodsalicylsäure und 23—24 Gr. Dijodsalicylsäure erhalten, während in der von den jodirten Säuren abgegossenen wässrigen Lösung noch etwa 20 Gr. mit etwas Jodsalicylsäure verunreinigte Salicylsäure enthalten war.

Monojodsalicylsäure $C_7H_5JO_3 = C_6H_3J\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH.\end{matrix}\right.$ (gef. 48,5—48,4, ber. 48,2 J). Weisses krystallinisches Pulver, wasserfrei, schmilzt bei 184°, unter Wasser aber schon bei 98°; in Wasser schwer, in heissem leichter löslich; reichlich löslich in Weingeist und Aether (bei 20° 1:893, bei Siedehitze 1:104), zersetzt sich bei anhaltendem Kochen der wässrigen Lösung, giebt mit Eisenchlorid (wie schon LAUTEMANN beobachtet) prachtvolle violette Färbung. — *Natronsalz*, $C_7H_4JNaO_3$ gef. 7,85, ber. 8,04 Na). Wasserfreie Krystallschuppen, in 13 Th. Wasser von 20° löslich, in gewöhnlichem Weingeiste ziemlich schwer, leichter beim Erwärmen, in Aether selbst beim Erwärmen nur spurenweise löslich. Ein Salz mit 2 At. Na konnte nicht dargestellt werden. — *Kalisalz*, $C_7H_4JKO_3 + 3H_2O$ (gef. 15,05, ber. 15,16 H_2O; im wasserfreien Salze: 12,64 ber. 12,91 K). Farblose Krystallblättchen, in Berührung mit Luft sich leicht bräunend; löslich in Wasser (bei 20° 1:5,2) und in kaltem Weingeist, weniger in Aether. — *Ammonsalz*, $2(C_7H_4J[NH_4]O_3) + 7H_2O$ (gef. 18,11 H_2O, 5,15 NH_4; ber. 18,3 H_2O, 5,24 NH_4). Dargestellt durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Verdunsten der Lösung, krystallisirt in Warzen oder Blättchen, die aus ziemlich dicken Nadeln verwebt sind; löslich in Wasser (bei 20° 1:10,5), in Alkohol und in Aether. Der Versuch, das Jodatom durch Amid zu ersetzen, indem man concentrirtes Ammoniak auf die Säure im zugeschmolzenen Rohre bei hoher Temperatur einwirken liess, gelang nicht; dagegen wurde ein Körper erhalten, welcher in sehr langen, verworrenen, äusserst voluminösen, weissen Nadeln krystallisirt, in denen sich weder Jod noch Stickstoff nachweisen liess; derselbe schmolz bei 152°; in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich, reagirte sauer, gab mit Eisenchlorid prachtvoll violette Färbung, wurde durch Bleiessig und Silbernitrat gefällt und löste sich in Weingeist, Aether und Alkalien leicht. Die Analyse stimmte nahezu mit der Formel $C_{14}H_{12}O_7$ (57,39 C, 4,39 H, 38,22 O; ber. 57,53 C, 4,11 H, 38,36 O). Wenn diese Formel sich als richtig erweist, so ist der neue Körper ein Reductionsproduct der Oxysalicylsäure. — *Barytsalz*, $C_{14}H_8J_2BaO_6 + 4H_2O$ (gef. 9,3 H_2O, 18,42 Ba; ber. 9,78 H_2O, 18,6 Ba). Nach LAUTEMANN ist dieses Salz wasserfrei. Verf. vermuthet indess, dass dieser Chemiker dasselbe vor der Analyse über Schwefelsäure gehabt hat, da er selbst gefunden, dass unter diesen Umständen nach 6 Wochen 3 Mol. Wasser verloren gegangen waren. Die Formel $C_{14}H_8J_2BaO_6 + H_2O$ verlangt 24,67 C, 1,46 H, 37,30 J, 20,12 Ba; LAUTEMANN fand 25,3 C, 1,3 H, 38,5 J, 20,4 Ba. — *Basisches Barytsalz*, $C_7H_3JBaO_3 + 2H_2O$ (gef. bei 100° getrocknet 6,42, bei 150° 9,14 H_2O; ber. 8,28 H_2O; gef. im wasserhaltigen Salze 31,13, ber. 31,49 BaO; die analytischen Resultate stimmen besser, wenn man 2 1/4 Mol. Wasser annimmt). Kleine zu Büscheln und Sternen verwachsene Nadeln, in siedendem Wasser schwer mit alkalischer Reaction löslich.

Dijodsalicylsäure, $C_6H_2J_2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\end{matrix}\right.$ (gef. 64,9, ber. 65,2 J). Weisses, undeutlich krystalli-

nisches Pulver, oder, aus heissem Wasser umkrystallisirt, weisse verfilzte Masse, in Wasser sehr schwer löslich (bei 15° 1 : 1428, beim Sieden 1 : 656). Reichlich löslich in Weingeist und Aether, erweicht bei 193°, wird braun und entwickelt bald violette Dämpfe. — *Natronsalz*, $2\text{C}_7\text{H}_3\text{J}_2\text{NaO}_3 + 5\,\text{H}_2\text{O}$ (gef 9,7 H_2O, ber. 9,8 H_2O, bei 120° getr. gef. 5,46 Na, ber. 5,58 Na). Lange, stark glänzende platte Nadeln, neutral reagirend, löslich in Wasser (bei 20° 1 : 49,6), ziemlich leicht löslich in Weingeist, beinahe unlöslich in Aether. Ein basisches Salz in fester Form konnte nicht dargestellt werden. — *Kalisalz*, $2\,(\text{C}_7\text{H}_3\text{J}_2\text{KO}_3) + \text{H}_2\text{O}$ (gef. 1,88, ber. 2,06 H_2O; bei 100° getr. gef. 9,4, ber. 9,1 K). Weissliche, stark ins Röthliche spielende Schuppen, unter dem Mikroskope als kurze dicke Prismen erscheinend, löslich in Wasser (bei 20° 1 : 180,7), leicht löslich in Weingeist, sehr schwer löslich in Aether. — *Ammonsalz*, $2\,(\text{C}_7\text{H}_3\text{J}_2[\text{NH}_4]\text{O}_3) + \text{H}_2\text{O}$ (gef. 2,2, ber. 2,16 H_2O). Zu Bäumchen gruppirte, kleine weisse Nadeln, löslich in Wasser (bei 20° 1 : 316), ziemlich in Alkohol, kaum in Aether. — *Barytsalz*, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{J}_4\text{BaO} + 3\,\text{H}_2\text{O}$ (gef. bei 100° getr. 1,8, bei 150° 5,8; ber. 5,5 H_2O [für 1 Mol. ber. 1,9 H_2O]; bei 150° getr. gef. 14,7, ber. 14,8 Ba). Lange, weisse, glänzende Nadeln, unter dem Mikroskope als flache, schmale, rechteckige Stäbe erscheinend; schwer löslich in Wasser (bei 20° 1 : 1350), Lösung neutral reagirend, sehr schwer löslich in Weingeist, noch schwerer in Aether. — *Basisches Barytsalz*, $2\,\text{C}_7\text{H}_2\text{J}_2\text{BaO}_3 + 3\,\text{H}_2\text{O}$ (gef. 4,86 H_2O, 24,62 Ba; ber. 4,89 H_2O, 24,82 Ba). Kleine, seidenglänzende, geschobene Tafeln, sehr wenig löslich in Wasser, Lösung dennoch stark alkalisch reagirend. — *Kalksalz*, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{J}_4\text{CaO}_6 + 5\,\text{H}_2\text{O}$ (gef. 9,8, ber. 9,9 H_2O; getr. gef. 4,2, ber. 4,8 Ca). Stark glänzende, neutral reagirende Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser (bei 18° 1 : 1160).

Oxysalicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{matrix}\text{CO.OH.}\\ 2\,\text{OH.}\end{matrix}\right.$ — Diese Säure erhält man nach Lautemann durch Erhitzen der Monojodsalicylsäure mit Kalilauge von 1,38 sp. Gew. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Schmelze in Wasser gelöst auf Zusatz von Salzsäure keine schwer lösliche Monojodsalicylsäure mehr absetzte; dann wurde die ganze Masse in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt, die Oxysäure durch wiederholtes Schütteln mit Aether extrahirt, der Aether verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, durch Bleiessig und nachträgliches Einleiten von Schwefelwasserstoff entfärbt, die Lösung verdunstet und umkrystallisirt.

Lautemann's Angaben über die Eigenschaften dieser Säure fand Verf. bestätigt (Schmelzpunkt indess nicht 193°, sondern 183°). Verf. fügt Folgendes hinzu: Löslich in Silberlösung und weinsäurehaltigen alkalischen Kupferlösungen unter Abscheidung von Kupferoxydul; giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue, durch Ammoniak blutroth werdende Färbung. Salze, welche zur Analyse geeignet waren, konnten nicht dargestellt werden. Dagegen wurde der

Aethyläther $\text{C}_7\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_4$ (gef. 59,23 C, 5,51 H; ber. 59,34 C, 5,49 H) dargestellt. Man löste die Säure in Weingeist von 0,833 sp. Gew., sättigte mit Chlorwasserstoff und verdampfte nach 24 Stunden Stehen im Wasserbade, löste den tiefbraun gefärbten Krystallbrei in Weingeist, neutralisirte mit kohlensaurem Natron, verdunstete den Weingeist, schüttelte mit Aether, filtrirte die ätherische Lösung, verdunstete im Vacuum und erhielt den Aether in Form brauner Krystallschuppen, welche durch siedenden Schwefelkohlenstoff von der darin unlöslichen braunen klebenden Substanz befreit und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und Umkrystallisiren gereinigt werden konnten. Farb- und geruchlose, zu Büscheln vereinigte Blättchen, bei 78° schmelzend, nicht sublimirbar. In Weingeist und Aether sehr leicht löslich (die Krystalle zerfliessen schon im Aetherdampf), in Wasser äusserst langsam und in ganz kleinen Mengen löslich; giebt mit Bleizucker einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag, verändert Quecksilberchlorid nicht, reducirt Silberlösung und Fehling'sche Flüssigkeit, färbt Eisenchlorid schön dunkelblau (die Färbung geht rasch in Gelb, und beim Erwärmen in schönes Braunroth über). — Um womöglich das *Amid* der Oxysalicylsäure darzustellen, wurde der Aether in absolutem Alkohol gelöst, mit trockenem Ammoniakgase gesättigt und die Mischung einige Tage stehen gelassen; es hatten sich ziemlich lange dendritisch gruppirte Nadeln gebildet (ohne Zweifel das Amid), welche indess in Folge ihrer äusserst leichten Zersetzbarkeit nicht zu analysiren waren. Die Oxysalicylsäure stimmt in ihren Eigenschaften mit der Hypogallussäure überein, nur dass letztere aus der Lösung in heissem Wasser in Krystallen anschiesst, welche 14,8 p. C. Krystallwasser enthalten, während die Krystalle der ersteren wasserfrei sind. Um nun zu untersuchen, ob die Hypogallussäure wirklich eine dritte isomere Säure aus der Reihe der Dioxybenzoësäuren sei, suchte der Verf. behufs genauer Vergleichung der von Mathiessen und Foster angegebenen Methode, Hypogallussäure durch Einwirken von Jodwasserstoff auf Hemipinsäure darzustellen. Hemipinsäure wurde nach Wöhler's Methode durch Oxydation von Opiansäure mittels Bleisuperoxyd und Schwefelsäure gewonnen. Um Hypogallussäure zu erhalten, soll man die Hemipinsäure längere Zeit mit concentrirter Jod- oder Chlorwasserstoffsäure behandeln, wobei sich dann folgende Reaction vollende:

$$C_{10}H_{10}O_6 + 2HJ = 2CH_3J + CO_2 + C_7H_6O_4$$
Hemipinsäure Hypogallussäure.

Bei zu kurzer Einwirkung soll eine intermediäre Säure von der Formel $C_8H_8O_4$ entstehen:

$$C_{10}H_{10}O_6 + HCl = CH_3Cl + CO_2 + C_8H_8O_4;$$

letztere wurde von MATHIESSEN und FOSTER in langen dünnen Prismen ohne Krystallwasser erhalten, welche nicht bei 245° schmolzen und mit Eisenchlorid keine Färbung gaben. Verf. änderte, um die Bildung dieser intermediären Säure möglichst zu vermeiden, das Verfahren folgendermassen ab: die Hemipinsäure wird mit ganz conc. Jodwasserstoffsäure vorsichtig erwärmt, bis einige Gasblasen sich zu entwickeln beginnen; dann nimmt man vom Feuer und schwenkt, bis die Gasentwickelung aufhört. Dies wird so lange wiederholt, als sich bei nicht verstärktem Feuer noch Gasblasen entwickeln. Die Jodwasserstoffsäure wird durch überschüssiges Quecksilberoxyd entfernt, die Lösung mit Kohle behandelt und zur Krystallisation gebracht. Anfangs schiessen farblose Prismen, später Krystalle an, welche die angegebenen Eigenschaften der Hypogallussäure besitzen. Jene ersten Krystalle gehören einer neuen Säure an, welche der Verf.

Opinsäure, $C_{14}H_{10}O_8 + 3H_2O$ (gef. 46,49 C, 4,41 H, 15,16 H_2O; ber. 46,47 C, 4,44 H, 15,0 H_2O) nennt. Farblose glänzende Prismen von etwa 1 Centim. Länge, unter Umständen auch dünne Tafeln, an der Luft citronengelb werdend, reichlich in Wasser und Weingeist, spurenweise in Aether löslich, stark sauer reagirend, giebt mit ammonikalischer Silberlösung erst nach längerem Stehen einen grauen pulverigen Silberniederschlag; reducirt Fehling'sche Flüssigkeit, färbt Eisenchlorid prachtvoll bläulich violett; geht bei 105° in eine milchweisse zähe Masse über, schmilzt bei 148° klar und gelblich, und sublimirt dabei ein wenig; entwickelt auf Platinblech erhitzt einen höchst angenehmen Vanillegeruch. Ihre Beziehung zur Oxysalicylsäure ist folgende:

$$2C_7H_6O_4 - H_2 = C_{14}H_{10}O_8$$
Oxysalicylsäure Opinsäure.

Die andere Säure, welche aus der Mutterlauge der Opinsäure bei weiterem Verdunsten anschiesst, hat die Eigenschaften der Hypogallussäure, ist aber ebenfalls eine neue Säure, welche der Verf.

Isopinsäure, $C_{14}H_{10}O_8 + 3H_2O$ (gef. über Schwefelsäure getr. 51,74 C, 3,79 H, 6,47 H_2O; ber. für die Formel $C_{14}H_{10}O_8 + H_2O$ 51,85 C, 3,71 H, 5,6 H_2O; gef. lufttrocken nahe an 15 H_2O, was mit der Formel $C_{14}H_{10}O_8 + 3H_2O$ übereinstimmt) nennt. Daraus folgt, dass die sogenannte Hypogallussäure mit der Oxysalicylsäure nicht isomer ist, und da hiermit die von MATHIESSEN und FOSTER vermuthete Beziehung zur Gallussäure wegfällt, so kann auch ihr Name nicht wohl beibehalten werden. Weil sie sich mit der Opinsäure isomer erweist, so nannte sie der Verf. Isopinsäure. Ihre Bildung aus Hemipinsäure ist

$$2C_{10}H_{10}O_6 + 4HJ = 4CH_3 + C_2H_2O_4 + C_{14}H_{10}O_8$$
Hemipinsäure Oxalsäure Isopinsäure.

Die oben beobachtete Entwickelung von Gasbläschen (Kohlensäure) bei der Darstellung der Opinsäure und Isopinsäure rührt von einer weiteren Zersetzung der Oxalsäure her, welche, wie sich der Verf. durch einen directen Versuch überzeugt hat, unter Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser zerfällt.

Die Isopinsäure ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, wenig löslich in Aether, reagirt stark sauer, zeigt beim Umkrystallisiren grosse Neigung zum Effloresciren, wird bei grosser Verdünnung durch Eisenchlorid tief blau, durch überschüssiges Eisenchlorid braun gefärbt; reducirt Silbernitrat sofort, ebenfalls Fehling'sche Lösung; Krystallform weicht von der der Opinsäure ab: niemals wurden, wie bei dieser, grosse gut ausgebildete Prismen erhalten; sie beginnt, im Röhrchen erhitzt, bei 130° zu sublimiren, wird bei 135° weich, fängt bei 144° an den Rändern an zu schmelzen und zerfliesst bei 148°; sie giebt beim Verbrennen auf Platinblech denselben angenehmen Geruch wie Opinsäure.

Wahrscheinlich stehen Opin- und Isopinsäure zum Diphenyl in derselben Beziehung wie die Oxysalicylsäure und die Protocatechusäure zum Benzol.

Diese Untersuchungen wurden in STÄDELER's Laboratorium ausgeführt. (*Ann. Chem. Pharm. Supplem. VII. 129.*)

Untersuchungen über das Vanadin,

von

Henry E. Roscoe.

Als Ausgangspunkt zur Darstellung der sauerstofffreien Vanadinverbindungen dient das *Vanadinnitrid*, welches man nach einer früheren Mittheilung des Verfassers durch Einwirken von trockenem Ammoniak auf Vanadyltrichlorid $VOCl_3$ darstellen kann. Um es indess in grösserer Menge zu gewinnen, ist es vortheilhafter, den schwarzen Rückstand, welchen man durch Calcination von Ammoniummetavanadat erhält und der wahrscheinlich ein Oxynitrid ist, hinreichend lange in einem Strom von trockenem Ammoniak zur Weissgluth zu erhitzen. Man benutzt hierzu ein Platinschiffchen, welches man in einer Porcellanröhre drei Tage lang in Weissglühhitze erhält. Endlich erhält man das Nitrid auch durch Erhitzen des Sesquioxydes im Ammoniakstrome zur Weissgluth.

Vanadintetrachlorid, VCl_4 (gef. im Mittel 26,87 V, 73,02 Cl.; ber. [V = 51,3] 26,54 V, 73,46 Cl). Dunkelbraunrothe, flüchtige Flüssigkeit; Dampfdichte 6,69; wird erhalten durch Erhitzen des Metalles oder des Nitrides im Chlorstrome. Stösst an der Luft weisse Dämpfe aus; spec. Gew. gef. 1,8159 (bei 30°), 1,8363 (bei 8°), 1,8584 (bei 0°). Erstarrt bei 18°. Siedet bei 154° (corr.) bei 760 Mm. Zersetzt sich beim Sieden und langsam auch bei gewöhnlicher Temperatur in Trichlorid und freies Chlor, mit Wasser augenblicklich zu Tetroxyd V_2O_4, welches sich mit blauer Farbe löst; die Lösungen haben keine bleichenden Eigenschaften, enthalten also kein freies Chlor; leitet man aber den Dampf des kochenden Chlorids in Wasser, so erhält man eine Lösung mit freiem Chlor. Der Dampf des Tetrachlorids, in eine rothglühende Röhre geleitet, zersetzt sich ebenfalls unter Abscheidung einer reichlichen Menge von freiem Chlor. Das Tetrachlorid wirkt auf wasserfreien Alkohol und reinen Aether heftig ein, im ersteren Falle entsteht eine grüne, im zweiten eine tiefrothe Lösung; mit Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 180° erhitzt, geht es in eine feste Masse über, welche beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 160° violettes Trichlorid zurücklässt.

Vanadintrichlorid, VCl_3 (gef. im Mittel 32,57 V, 67,63 Cl; ber. 32,5 V, 67,5 Cl.) Fester, in glänzenden, pfirsichblüthefarbenen Tafeln krystallisirender Körper, ähnlich dem violetten Chromchlorid; spec. Gew. 3,00 bei 180°. Verflüchtigt sich in einer Wasserstoffatmosphäre nicht, giebt, an der Luft erhitzt, wenig rothe Dämpfe von Vanadinoxytrichlorid und verwandelt sich unter Erglühen in Pentoxyd; verliert im Wasserstoffstrome stark erhitzt erst 1 Cl und wird zu Dichlorid; später sämmtliches Chlor und das Metall bleibt als glänzendes graues Pulver zurück; zieht Wasserdampf begierig an und zerfliesst an der Luft zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche durch einen Tropfen Salzsäure schön grün wird. Das Trichlorid entsteht 1) durch langsame Zersetzung des Tetrachlorids bei gewöhnlicher Temperatur; 2) durch Erhitzen desselben zum Sieden; 3) durch Glühen eines Gemenges von Wasserstoff mit Tetrachloriddämpfen in einer Röhre. Trichlorid schwimmt auf Wasser anfänglich, ohne benetzt zu werden, und löst sich dann zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die auf Säurezusatz grün wird; an der Luft nimmt die Lösung Sauerstoff auf und färbt sich blau.

Vanadindichlorid, VCl_2 (gef. im Mittel 42,16 V, 57,88 Cl.; ber. 41,95 V, 58,05 Cl). Apfelgrüne, glimmerglänzende hexagonale tafelförmige Krystalle; spec. Gew. 3,23 bei 18°. Entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Wasserstoff mit dem Dampfe des Tetrachlorids in einer dunkel rothglühenden Glasröhre, bei hinreichend langsamer Operation (bei zu rascher entsteht Trichlorid). Verwandelt sich durch länger fortgesetztes heftiges Glühen im Wasserstoffstrome in metallisches Vanadin; ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, äusserst hygroskopisch, an der Luft zerfliessend, benetzt, auf Wasser geworfen, dieses Anfangs nicht, löst sich dann zu einer violetten Flüssigkeit, welche Lackmus und Indigolösung bleicht und leicht Sauerstoff absorbirt. Im Platinschiffchen in einem Strome trockenen Ammoniaks eine Stunde lang zur

Weissgluth erhitzt, geht es in bronzefarbene Pseudomorphosen über, welche aus Vanadinmononitrid bestehen.

Metallisches Vanadin erhält man nach keiner der in den Lehrbüchern beschriebenen Methoden, sondern nur (wie erwähnt) durch Reduction eines sauerstofffreien Chlorids in Wasserstoff, mit oder ohne Natrium, oder durch Reduction des Mononitrids im Wasserstoffstrome. Die erste Methode ist vorzuziehen; allein das Metall ist sehr schwierig rein zu erhalten, weil es bei Rothglühhitze mit grosser Begierde Sauerstoff anzieht und deshalb jede Spur von Luft und Feuchtigkeit ausgeschlossen werden muss; dies ist um so schwieriger, als die vollständige Reduction lange Zeit erfordert. Ferner greift das Metall bei hoher Temperatur Glas und Porcellan an; Gefässe von Platin oder Schmiedeeisen aber werden in der Rothglühhitze so porös, dass genug Sauerstoff eindringt, um alles Vanadin in Trioxyd zu verwandeln; daher bleibt nur übrig, die Reduction in einem in einer Porcellanröhre eingeschlossenen Platinaschiffchen vorzunehmen. Das metallische Vanadin ist ein hellgraues Pulver, welches unter dem Mikroskope krystallinisch, silberweiss und stark metallglänzend erscheint; lässt sich durch starken Druck zu einer zusammenhängenden Masse zusammenpressen; nicht magnetisch; sp. Gew. 5,5 bei 15°; in gewöhnlicher und feuchter Luft unveränderlich, kann wiederholt mit Wasser befeuchtet und im luftleeren Raume getrocknet werden, ohne eine Gewichtszunahme zu erfahren; verbrennt im Sauerstoffstrome erhitzt oder in eine Flamme gestreut, mit glänzendem Funkensprühen; geht an der Luft, gelinde erhitzt, unter Erglühen in ein braunes Oxyd über (vielleicht V_2O), welches beim weiteren Erhitzen abermals erglüht und in schwarzes Trioxyd übergeht, welches dann weiter zu blauem Tetroxyd und zuletzt zu Pentoxyd wird. Das pulverförmige Metall wird weder von kalter noch warmer Salzsäure angegriffen, eben so wenig von verdünnter und concentrirter Schwefelsäure in der Kälte; heisse concentrirte Schwefelsäure dagegen löst das Metall mit grün-gelber Farbe; wird von Fluorwasserstoffsäure langsam unter Entwickelung von Wasserstoff mit grüner Farbe gelöst. Salpetersäure wirkt bei jeder Concentration oxydirend und giebt eine blaue Lösung; weder kalte noch warme Natronlauge greifen das Metall an. Mit Aetznatron geschmolzen geht es unter Entwickelung von Wasserstoff in Natriumvanadat über. Das im Wasserstoffstrome reducirte Metallpulver enthält stets eine gewisse Menge von absorbirtem oder chemisch gebundenem Wasserstoff (bis 1,3 p. c. gef.). Es absorbirt, in reinem Stickgase erhitzt, letzteres und wird zu bronzefarbenem Mononitrid; Glas- und Porcellanröhren werden, wie erwähnt, angegriffen: sie überziehen sich unter Bildung einer Verbindung von Vanadin und Silicium mit einem grauen metallglänzenden Ueberzuge, werden sehr spröde und springen leicht. Diese Siliciumverbindung wird von Salzsäure nicht, von Salpetersäure nur wenig angegriffen. An der Luft läuft sie nach einiger Zeit an. Vanadin verbindet sich auch mit Platin. (*Ann. Chem. Pharm. Supplem. VII. 70.*)

Synthese von normalem Propylalkohol aus Aethylalkohol,

von

A. Rossi.

Aethylalkohol wurde zuerst in Cyanäthyl und dieses in Propionsäure umgewandelt; darauf wurde nach der Methode von Piria und v. Limpricht der Propylaldehyd dargestellt, indem man ein Gemenge von propion- und ameisensaurem Kalk der trockenen Destillation unterwarf, und aus dem Aldehyd endlich gewann man durch nascirenden Wasserstoff den Alkohol. Zur Darstellung von Cyanäthyl wurde gepulvertes Cyankalium mit Chloräthyl, welches in seinem dreifachen Gewichte 85 procentigem Alkohol gelöst war, in Röhren geschlossen und auf 100—105° erhitzt. Ohne das Product weiter zu reinigen, versetzte man dann die alkoholische Lösung des Cyanäthyls mit Aetzkali und erhitzte so lange

zum Sieden, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte. Das so entstandene propionsaure Kali trennte man von dem Alkohol und erhielt durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure die freie Propionsäure. Behufs der Darstellung des Aldehyds stellte man ein inniges Gemenge von propionsaurem und ameisensaurem Kalk her und destillirte dasselbe in kleinen Portionen (jedesmal 10—15 Gr.), trocknete das Destillat mit Chlorcalcium und unterwarf es der fractionirten Destillation. $^3/_5$ desselben waren reiner *Propylaldehyd*, der Rest etwas Butylaldehyd und eine zwischen 80 und 100° siedende Substanz, welche kein Aldehyd zu sein schien. Der Propylaldehyd, C_3H_6O, ist eine klare, leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruche, löslich in Wasser, doch nicht in allen Verhältnissen. Siedepunkt 49,5° bei 740 Mm.; sp. Gew. 0,804 bei 17°. Sie oxydirt sich leicht an der Luft und reducirt ammoniakalisches Silbernitrat; mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron geschüttelt, löst es sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, die Lösung setzt aber keine Krystalle ab, selbst nicht, wenn man sie durch eine Kältemischung abkühlt. Durch Erhitzen mit Kali wird der Propylaldehyd klebrig, doch nicht harzig. — Um aus diesem Körper den Alkohol darzustellen, ist es am besten so zu verfahren, wie der Verf. in Gemeinschaft mit Lieben bei der Darstellung des Butylalkohols zu Werke gegangen ist (*C.-Bl. 1869, 961*). Der Aldehyd wurde in seinem 15fachen Gewichte Wasser gelöst und in kleinen Portionen mit Natriumamalgam und äquivalenten Mengen von Schwefelsäure versetzt. Sobald die Flüssigkeit ihre Fähigkeit, Silbernitrat zu reduciren, verloren hatte, war die Reaction beendigt. Man destillirte von dem entstandenen schwefelsauren Kali ab und erhielt eine wässrige Lösung von Propylalkohol, auf welcher einige Tropfen einer in Wasser unlöslichen Flüssigkeit schwammen, die man durch Filtration trennte. Die Entstehung der letzteren in grösseren Mengen lässt sich vermeiden, wenn man immer nur kleine Quantitäten Aldehyd auf einmal der Behandlung mit Natriumamalgam unterwirft. Durch Destillation, durch Behandlung mit geschmolzenem kohlensauren Kali und abermalige Destillation über Natrium wird dann der Alkohol in reinem Zustande gewonnen. Der Propylalkohol C_3H_8O ist eine farblose Flüssigkeit von alkoholischem Geruche und brennendem Geschmacke, in Wasser löslich in allen Verhältnissen, Siedepunkt 96—97° bei 743 Millim., spec. Gew. 0,8205 bei 0°. Durch Oxydation mittels chromsauren Kalis und Schwefelsäure liefert er Propionsäure, von der das Silbersalz dargestellt und analysirt wurde. Ferner stellte man das Propylbromür, -Jodür und -Cyanür, so wie den Essigsäureäther dar.

Propylbromür, C_3H_7Br, wurde erhalten durch Sättigen des Propylalkohols mit Bromwasserstoffsäure und Erhitzen mit dem gleichen Vol. einer wässrigen concentrirten Lösung von Bromwasserstoffsäure auf 100—105° in verschlossenen Röhren. Farblose Flüssigkeit, ähnlich wie Bromäthyl riechend, unveränderlich im Lichte, sehr wenig löslich in Wasser; Siedepunkt 71° bei 749 Mm., spec. Gew. 1,388 bei 0°. *Propyljodür*, C_3H_7J, erhielt man durch gelindes Erhitzen eines Gemenges von Propylalkohol, Jod und rothem Phosphor. Farblose Flüssigkeit von einem an Jodäthyl erinnernden Geruche, unlöslich in Wasser und im Lichte sich allmälig färbend; Siedepunkt 102° bei 752 Mm.; spec. Gew. 1,782 bei 0°. — *Propylcyanür*. Dargestellt durch Wechselzersetzung eines Gemenges von Propylbromür oder -Jodür mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium in geschlossenen Röhren bei 85°. Die sehr geringe Menge des Materials gestattete nicht eine genaue Untersuchung; gleichwohl konnte festgestellt werden, dass, wenn man das Product mit Kali zum Sieden erhitzt, Ammoniak entweicht und Buttersäure entsteht, welche nach allen ihren Eigenschaften identisch zu sein scheint mit der Gährungsbuttersäure; das Silbersalz besass die Zusammensetzung des buttersauren Silbers, und das Kalksalz scheidet sich aus seiner gesättigten Lösung beim Erwärmen als krystallinische Masse ab. Letzteres Verhalten unterscheidet bekanntlich die Gährungsbuttersäure von der Isobuttersäure.

Diese Untersuchungen beweisen, dass man auf dem angegebenen Wege von dem Aethylalkohol zu dem normalen Propylalkohol aufsteigen kann. Siersch ist demnach im Irrthume, wenn er angiebt, dass man durch Destilliren eines Gemenges von propionsaurem und ameisensaurem Kalk keinen Propylalkohol erhalten und dass man überhaupt auf dem angegebenen Wege die Synthese der Alkohole nicht ausführen könne. Es liegt im Gegentheile aller Grund vor, anzunehmen, dass diese Methode eine allgemeine sei. (*Compt. rend. LXX, 129*).

Ueber einige aus dem Salicylwasserstoffe entstehende Säuren,

von

G. Städeler.

Die von A. Rossel gemachte interessante Beobachtung, dass der Anisaldehyd bei Behandlung mit Natriumamalgam und Abwesenheit von Wasser neben Hydranisoin und Anisalkohol auch Anissäure giebt (*Ann. Chem. Pharm. CLI. 25*), veranlasste den Verf., zu untersuchen, ob der Salicylaldehyd ein ähnliches Verhalten zeigen würde. Da bereits Reinecke und Beilstein gezeigt haben, dass er bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser in Saligenin übergeht (*C. Bl. 1864, 207*), so blieb nur übrig, sein Verhalten bei Abwesenheit von Wasser zu prüfen. Der Verf. benutzte hierzu Salicylaldehyd, welcher aus Salicin dargestellt und durch Binden an zweifach schwefelsaures Natron, Waschen der Verbindung mit Weingeist und Destillation mit schwefelsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von etwas zweifach-chromsaurem Kali gereinigt worden war, und bereits 12 Jahre lang mit Wasser bedeckt in derSammlung gestanden hatte. Nach sorgfältiger Entfernung des Wassers wurde die Verbindung mit 3procentigem Natriumamalgam geschüttelt, wobei man wegen der bei der Reaction auftretenden bedeutenden Erhitzung das Gefäss abkühlte. Das entstandene dunkelgrüne Pulver bestand zum grössten Theile aus Saligenin, welches durch Umschütteln mit Wasser und Einleiten von Kohlensäure in Freiheit gesetzt und darauf durch Aether extrahirt wurde. Die von dem ätherischen Auszuge befreite wässrige Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt (wobei kohlensaures Natron ungelöst blieb), die alkoholische Lösung eingedampft, und mit Schwefelsäure übersättigt, wobei sich keine Salicylsäure, sondern nur eine verhältnissmässig reichliche Menge einer schweren ölförmigen Säure abschied, welche das Aussehen des Salicylaldehyds hatte, aber, wie sich erwies, völlig frei von demselben war; denn dieselbe gab mit Wasser eine Lösung, welche sich beim Erkalten milchig trübte, aber allmälig wieder aufhellte, worauf eine zwischen 94 und 95° schmelzende Säure auskrystallisirte, die der Verf. als eine neue Säure von der Formel $C_{21}\ H_{22}\ O_8$ erkannte und β *Salylsäure* nannte.

Als frisch bereiteter Salicylaldehyd mit Natriumamalgam in derselben Weise behandelt wurde, ergab sich, dass sich hierbei nur *Saligenin* und zwar in so reichlichen Mengen gebildet hatte, dass der Verf. diese Darstellungsmethode des Saligenins als die rascheste und ergiebigste empfiehlt. Dagegen bestand der durch Aether ausgeschüttelte Rückstand nur aus einer Lösung von kohlensaurem Natron: eine organische Säure hatte sich demnach nicht gebildet. Da man hiernach annehmen musste, dass die β-Salylsäure nicht durch Behandlung mit Natriumamalgam entstanden war, so lag die Vermuthung nahe, dass sie bereits in dem zur ersten Darstellung vollendeten unter Wasser aufbewahrten Salicylaldehyd vorhanden gewesen, aus welchem sie sich, ihrer Formel entsprechend, durch Addition von Wasser gebildet haben könnte. Es wurde demnach der noch vorhandene Rest des Aldehyds in Natron gelöst, die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, der dadurch in Freiheit gesetzte unveränderte Salicylaldehyd durch Schütteln mit Aether entfernt, der wässrige Rückstand zur Trockne verdampft und die zurückbleibende Salzmasse mit heissem Alkohol behandelt. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung blieb ein reichlicher Rückstand, der sich in Wasser löste und auf Zusatz von Schwefelsäure Anfangs milchig trübte und dann Krystalle einer Säure abschied, deren Menge sich durch Abdampfen der Mutterlauge noch etwas vergrösserte. Die Säure wurde nun durch Umkrystallisiren gereinigt und gab zwei verschiedene Krystallisationen: die eine, in Form dicker Prismen und Tafeln, schmolz noch nicht bei 100° und ihre Lösung wurde durch Eisenchlorid nicht gefärbt (woraus die Abwesenheit von Salicylsäure folgte), Verf. nennt sie α-Salylsäure; die andere bei 95° schmelzend stimmte mit der bei der Behandlung mit Natriumamalgam erhaltenen β-Salylsäure überein, blieb aber an Menge bedeutend hinter der ersteren zurück.

α-Salylsäure, $C_{14}\ H_{14}\ O_5$ (gef. 64,08 C, 5,36 H; ber. 64,12 C, 5,34 H). Kleine, geschobene, vierseitige, zwischen 100 u. 101° schmelzende Prismen mit schiefer Endfläche, oft so verkürzt, dass sie als rhombische Tafeln erscheinen, die durch Abstumpfung der spitzen Winkel nicht selten in sechsseitige Tafeln übergehen; von glasähnlichem Perlmutterglanze, geruchlos, über den Schmelzp. erhitzt schwach aromatisch riechende,

zu Husten reizende Dämpfe entwickelnd; in Weingeist und Aether leicht löslich; beim Erhitzen mit Wasser zu einem schweren farblosen Oele schmelzend, welches sich beim Schütteln mit stark saurer Reaction löst und beim Erkalten vor der Krystallisation eine milchige Trübung giebt. Giebt mit Alkalien farblose Salze, mit Silbersalz einen käsigen, weissen, in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser reichlich löslichen Niederschlag, der beim Erkalten der letzteren Lösung in äusserst feinen langen Nadeln krystallisirt. Die Säure scheint zweibasisch zu sein; das Silbersalz hat die Formel C_{14} H_{12} Ag_2 O_5. Diese verlangt 45,38 Ag, die Analyse ergab indess nur 42,78 Ag; dies scheint anzudeuten, dass das zweite Aequivalent Base weniger fest gebunden ist, was auch daraus hervorgeht, dass die Lösung der mit Ammoniak genau neutralisirten Säure an der Luft durch Abdunsten von Ammoniak bald saure Reaction annimmt.

β-Salylsäure, C_{21} H_{22} O_8 (gef. 62,75 C, 5,47 H; ber. 62,69 C, 5,47 H). Krystallisirt rasch anschiessend in kleinen, der Benzoësäure ähnlichen, unter dem Mikroskop als sehr dünne platte Nadeln erscheinenden Krystallen oder auch in langgestreckten, dünnen, sechsseitigen Tafeln mit zwei breiten und vier schmalen Flächen, die orthorhombisch zu sein scheinen; bei langsamen Anschiessen in breitstrahligen, der Benzoësäure unähnlichen Krystallen, geruchlos, beim Erhitzen der Benzoësäure ähnlich riechend, stark zum Husten reizende Dämpfe entwickelnd. In kaltem Wasser schwer, in Weingeist und Aether leicht löslich; schmilzt, mit Wasser erhitzt, zu schweren Oeltropfen, die sich mit stark saurer Reaction auflösen; beim Erkalten trübt sich die Lösung vor der Krystallisation milchig, sie giebt selbst bei grosser Verdünnung mit Eisenchlorid prachtvoll violette Färbung; mit Alkalien giebt die Säure lösliche farblose Salze. Die ammoniakalische Lösung wurde an der Luft bald sauer; aus dieser erhält man mit Silbernitrat einen weissen, in Wasser, besonders beim Erwärmen, ziemlich leicht löslichen Niederschlag, der bei freiwilligem Verdunsten in kleinen, aus zarten Nadeln bestehenden Warzen anschiesst. Die Säure ist dreibasisch.

Die Silberbestimmung ergab 39,87 und 42,29 Ag; die Formel $C_{21}H_{19}Ag_3O_8$ verlangt 44,81 Ag; es scheint demnach schwierig, ein völlig neutrales Silbersalz herzustellen.

Die Gegenwart der α- und β-Salylsäure in dem längere Zeit aufbewahrten Salicylaldehyd thut dar, dass beide Säuren aus letzterem durch Addition von Wasser ohne Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs entstanden sind.

$$2\,C_7H_6O_2 + H_2O = \underset{\alpha\text{-Salylsäure}}{C_{14}H_{14}O_5};\quad 3\,C_7H_6O_2 + 2\,H_2O = \underset{\beta\text{-Salylsäure.}}{C_{21}H_{22}O_8}$$

Der Umstand ferner, dass bei der Behandlung des 12 Jahre alten Aldehyds mit Natriumamalgam nur β Salylsäure erhalten wurde, lässt annehmen, dass die α-Salylsäure durch das Natriumamalgam unter Wasserstoffaufnahme eine Spaltung in Saligenin und β-Salylsäure erleidet.

$$2\,\underset{\alpha\text{-Salylsäure}}{C_{14}H_{14}O_5} + H_2 = \underset{\text{Saligenin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\beta\text{-Salylsäure.}}{C_{21}H_{22}O_8}$$

Versuche, frischen Salicylaldehyd durch durch Einwirkung von Wasser rasch in die Säure überzuführen, ergaben ein negatives Resultat. Es scheint demnach, als ob der Aldehyd durch langes Aufbewahren zunächst in polymere Modificationen und dann erst durch Bindung von Wasser in die genannten Säuren übergeht. Ob diese Umwandlung durch Erhitzen mit Alkalien rascher gelingt, beabsichtigt der Verf. bald zu untersuchen. (*Ann. Chem. Pharm. Supplem. VII. 159.*)

Ueber die Chlorverbindungen des Acetylens und die Synthese von Julin's Chlorkohlenstoff.

von

Berthelot und Jungfleisch.

Wie bekannt, wirkt Chlor mit grosser Energie auf Acetylen ein und bringt dasselbe im Allgemeinen sofort zur Entzündung; nur in Ausnahmefällen entsteht

ein flüssiges Chlorür, $C_4H_2Cl_2$, ähnlich dem Oel der holländischen Chemiker. Gleichwohl müssen nach der Theorie zwei Chlorverbindungen, $C_4H_2Cl_2$ und $C_4H_2Cl_4$, bestehen, deren Aufsuchung den Verff. umsomehr von Interesse schien, als die Umwandlungen dieser Chlorverbindungen die Auffindung eines zweifach gechlorten Acetylens C_4Cl_2 in Aussicht zu stellen schienen, welches zu JULIN's Chlorkohlenstoff in denselben Beziehungen steht, wie das Acetylen C_4H_2 zum Benzol $C_{12}H_6$. In der That ist es nun gelungen, jene zwei Chlorverbindungen des Acetylens darzustellen, auch ist die eine derselben wirklich in JULIN's Chlorkohlenstoff umgewandelt worden.

Die Verff. liessen das Acetylen nicht auf freies Chlor, sondern auf Antimonsuperchlorid einwirken. Unter lebhafter Wärmeentwickelung wird das trockene Acetylen absorbirt; nach Vollendung der Reaction fanden sich nach dem Erkalten prächtige, sehr voluminöse Krystallblätter, welche dem rhombischen Systeme anzugehören schienen: eine Verbindung von Acetylen mit Antimonsuperchlorid, $C_4H_2SbCl_5$, welche man abtropfen lässt und durch Verdampfen des überschüssigen Antimonsuperchlorids in einem Strome von trockener Kohlensäure reinigt. Diese Verbindung wird durch Wasser augenblicklich zerstört und zerfällt beim Erhitzen in

Acetylenchlorür, $C_4H_2Cl_2$ und Antimonchlorür, $C_4H_2SbCl_5 = C_4H_2Cl_2 + SbCl_3$.

Um diese Zersetzung möglichst glatt verlaufen zu lassen, beginnt man mit kleinen Mengen der Antimonverbindung zu operiren, damit die auf allzugrosser Temperaturerhöhung beruhenden secundären Wirkungen vermieden werden. Zu dem Rückstande dieser ersten Operation werden dann immer grössere Mengen der Antimonverbindung zugemischt, welche nun in einer mehr und mehr wachsenden Menge einer sich indifferent verhaltenden Substanz vertheilt ist. Schliesslich destillirt man unter stärkerer Abkühlung der Destillationsproducte und wäscht letztere mit kaltem Wasser; andererseits wird der Rückstand in der Retorte mit verdünnter Salzsäure behandelt, in welcher sich das Antimonchlorür löst, während das Acetylenchlorür in flüssiger Form abgeschieden wird. Da man in der Praxis nicht mit der reinen Verbindung $C_4H_2SbCl_5$ arbeitet, sondern mit einem Gemische derselben mit einer gewissen Menge von Antimonsuperchlorid, so erhält man auch das Acetylenchlorür nicht rein, sondern mit dem gleich zu beschreibenden Acetylenchlorid gemischt. Man scheidet beide nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern mittels Chlorcalcium durch fractionirte Destillation. Das Acetylenchlorür ist eine klare, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem chloroformartigen Geruche, sein Dampf schmeckt süsslich und verursacht Kopfschmerz; Siedepunkt 55°; durch feuchte Luft wird es verändert; mit Wasser eingeschlossen und auf 180° erhitzt, wird es langsam zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoff und condensirten Producten. Im zugeschmolzenen Rohre 100 Stunden lang bis gegen 360° erhitzt, wird es vollsändig zersetzt zu schwarzer Kohle und Chlorwasserstoffsäure, ohne dass secundäre Producte bemerkbar wären.

Wenn man die oben erwähnte Antimonverbindung mit überschüssigem Antimonchlorid mischt und Chlor darauf einwirken lässt (wobei man namentlich gegen das Ende hin zur Vermeidung von Explosionen sehr vorsichtig zu operiren hat), so entsteht

Acetylenchlorid, $C_4H_2Cl_4$, nach der Gleichung

$$C_4H_2SbCl_5 + SbCl_5 = C_4H_2Cl_4 + 2\,SbCl_3.$$

Farblose chloroformartig riechende und schmeckende Flüssigkeit; Siedepunkt 147°; mit Wasser auf 180 erhitzt, zersetzt es sich langsam unter Bildung von Chlorwasserstoff; in einer Chloratmosphäre verwandelt es sich in C_4Cl_6 und durch vorsichtige Behandlung mit alkoholischer Kalilösung entsteht

Einfach gechlortes Acetylenchlorür, $C_4HCl.Cl_2$, nach der Gleichung

$$C_4H_2Cl_4 + KHO_2 = C_4HCl.Cl_2 + H_2O_2;$$

Farblose Flüssigkeit bei 88° siedend, durch Feuchtigkeit Veränderung erleidend, wird durch alkoholische Kalilösung zerstört, doch konnte das zweifach gechlorte Acetylen C_4Cl_2, dessen Bildung nach der Theorie zu erwarten wäre, nicht aufgefunden werden.

Synthese von JULIN's *Chlorkohlenstoff.* Wenn Acetylenchlorid in einem geschlossenen Rohre 15 Stunden lang auf 300° erhitzt wird, so verwandelt es sich in das einfach gechlorte Acetylenchlorür:

$$C_4H_2Cl_4 = C_4HCl.Cl_2 + HCl.$$

Bei länger dauernder Einwirkung entsteht statt dessen der isomere Chlorkohlenstoff JULIN's, bei der angegebenen Temperatur indess nur spurenweise. Allein es genügt die Temperatur bis auf 360° zu erhöhen und sie auf diesem Punkte 100 Stunden lang zu erhalten, um das Acetylenchlorid (oder

vielmehr das intermediäre Chlorür) glatt und vollständig in Chlorwasserstoffsäure und JULIN's Chlorkohlenstoff umzuwandeln:

$$3\,C_4H_2Cl_4 = C_{12}Cl_6 + 6\,HCl.$$

Da JULIN's Chlorkohlenstoff nach den Versuchen von BASSET und denen der Verff. identisch mit dem sechsfach gechlorten Benzol ist, so resultirt dieser Körper aus der polymeren Umwandlung des zweifach gechlorten Acetylens im Entstehungszustande:

$$3\,C_4Cl_2 = C_{12}Cl_6,$$

ebenso wie das Benzol aus der polymeren Umwandlung des freien Acetylens resultirt:

$$3\,C_4H_2 = C_{12}H_6.$$

Hierdurch erklärt sich sehr einfach die so allgemeine Bildung von JULIN's Chlorkohlenstoff bei der Zersetzung chlorhaltiger Substanzen durch Hitze; es entspricht diese Bildung nämlich der nicht weniger allgemeinen des Benzols bei der Zerstörung wasserstoffhaltiger Verbindungen; die eine wie die andere knüpft sich an das Acetylen, dieses Fundamentalproduct aller bei Rothglühhitze stattfindenden Zersetzungen organischer Substanzen. (*Bull. Soc. chim.* [2.] *XIII. 16.*)

Kleine Mittheilungen.

Neue Synthese der Essigsäure aus Acetylen, von BERTHELOT. Um das Acetylen in Essigsäure umzuwandeln, verwandelt man es bekanntlich zunächst durch Hydrogenirung in Aethylen, dieses durch Hydratation in Alkohol und letzteren endlich durch Oxydation in Essigsäure:

$$C_4H_2 + H_2 = C_4H_4;\ C_4H_4 + H_2O_2 = C_4H_6O;\ C_4H_6O_2 + O_4 = C_4H_4O_4 + H_2O_2.$$

Auf folgendem Wege gelangt man schneller zu demselben Resultate: Acetylenchlorür (s. S. 351) wird bei 230° mit wässriger, oder bei 100° (5 Stunden lang) mit alkoholischer Kalilauge erhitzt und giebt dabei ohne Weiteres Essigsäure:

$$C_4H_2Cl_2 + 3\,KHO_2 = C_4H_3KO_4 + 2\,KCl + H_2O_2;\ \text{d. h.}$$

$$C_4H_2Cl_2 + 2\,H_2O_2 - 2\,HCl = C_4H_2O_2, H_2O_2 = C_4H_4O_4.$$

Acetylenchlorid (s. oben) liefert mit alkoholischer Kalilösung auf 100° erhitzt eine gewisse Menge Glykolsäure:

$$C_4H_2Cl_4 + 5\,KHO_2 = C_4H_3KO_6 + 4\,KCl + 2\,H_2O_2;\ \text{d. h.}$$

$$C_4H_2Cl_4 + 3\,H_2O_2 = 4\,HCl + C_4H_2O_4H_2O_2 = C_4H_4O_6.$$

Durch Erhitzen mit wässriger Kalilösung auf 230° erhält man Oxalsäure, d. h. das Zersetzungsproduct der Glykolsäure. Verf. erinnert hier an früher von ihm und von GEUTHER ausgeführte Versuche über die Umwandlung des Perchloräthylenchlorids, C_4Cl_6, in Oxalsäure durch alkoholisches oder wässriges Kali:

$$C_4Cl_6 \text{ giebt } C_4O_6,H_2O_2 \text{ oder } C_4H_2O_8$$

$$C_4H_2Cl_4 \text{ „ } C_4H_2O_4,H_2O_2 \text{ „ } C_4H_4O_6$$

$$C_4H_2Cl_2 \text{ „ } C_4H_2O_2,H_2O_2 \text{ „ } C_4H_4O_4.$$

Nach der Theorie müssen die obigen Chlorverbindungen, welche mit Chlorwasserstoffäthern vergleichbar sind, mehratomige Alkohole (oder deren Aether und Aethylderivate) geben; aber unter dem Einflusse des Kalis verwandeln sie sich unter den gegebenen Bedingungen in Säuren, welche von jenen Alkoholen durch die Elemente des Wassers differiren, weil die Salze dieser Säuren beständiger und mit einer grösseren Wärmeentwickelung gebildet sind. Endlich erwähnt Verf. eine noch directere Umwandlung des Acetylens in Essigsäure. Es genügt nämlich reines Acetylen mit seinem zwanzigfachen Volumen Luft und einer wässrigen Kalilösung 6 Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur im Lichte stehen zu lassen, um diese Umwandlung ohne Weiteres zu bewirken:

$$C_4H_2 + O_2 + H_2O_2 = C_4H_4O_4.$$

Ungefähr die Hälfte des Kohlenwasserstoffs in der Verbindung erleidet diese Umwandlung, während die andere Hälfte in harzige Producte übergeht, welche sich an den Wänden des Gefässes ansetzen. (*Bull. Soc. Chim.* [2.] *XIII. 23.*)

Eine Methode Eisen zu bronziren, besteht nach ZALIWSKI darin, dass man dasselbe in geschmolzenen, mit Rus gemischten Schwefel taucht und abtropfen lässt. Das so behandelte Eisen widersteht dem Angriff verdünnter Säuren, nimmt eine schöne Politur an und erscheint wie bronzirt. (*Compt. rend. LXIX. 930.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

N°. 23. **Chemisches Central-Blatt.** 8. Juni 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

* Meyer, Lothar, Die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte. *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VII. 354.)* — Mohr, Ueber den Vorgang bei der chemischen Verbindung. *(J. pr. Ch. [2] I. 263.)* — Naumann, Alex., Ableitung des *Avogadro'schen Gesetzes* aus der Grundvorstellung der mechanischen Gastheorie. *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VII. 339; vergl. C.-Bl. 1870. 17.)* — Zöppritz, K., Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes. *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VII. 348 u. CLIV. 135.)* — Regnault nimmt die Priorität der von Jamin *(C.-Bl. 1870. 257)* beschriebenen *calorimetrischen Methode* für Pfaundler in Anspruch. *(C. r. LXX. 1049.)* — J. Jamin zieht den Fehler in Rechnung, welchen, nach Renou *(C.-Bl. 1870. 321)*, Laplace und Lavoisier bei der Bestimmung der *latenten Wärme des Eises* wegen Unrichtigkeit des Thermometers begingen, und findet, dass die Abweichung immer noch unwesentlich ist (79,35 gegen 79,4). *(C. r. LXX. 969!)* — Renou bestreitet diese Auffassung und weist nach, dass Lavoisier mit einem richtigen Thermometer die latente Wärme des Eises zu 80,5° gefunden haben würde. *(A. a. O. 1043.)* — * Berthelot und Louguinine haben directe Bestimmungen über die *Wärmeentwickelung bei doppelten Zersetzungen* angestellt. Darnach entwickelt Acetylchlorid bei der Umsetzung mit Wasser 5500 Wärmeeinheiten für das Aequivalent, Acetylbromür bei derselben Reaction 1800, Acetyljodür gleichfalls 1800, Butyrylbromür 4650, Essigsäureanhydrid 12000, wobei die durch Nebenreactionen (Lösung der Producte in Wasser) bedingten Wärmeveränderungen in Rechnung gezogen sind. Aus diesen Beobachtungen ziehen Verff. dann Schlüsse über die Möglichkeit der Bildung der Säureanhydride in verschiedenen Reactionen, die Bildung der Säurehaloide (durch die Wasserstoffverbindungen der Haloide, durch Substitution der Haloide im Aldehyd), ihre Verbrennungswärme, die Wirkung der Haloide und deren Wasserstoffverbindungen und Metallverbindungen auf dieselben. Zuletzt unterwerfen Verff. noch die Wirkung des Wassers auf anorganische Chloride einer Betrachtung *(Bull. soc. ch. [2.] XIII. 292.)* — Berthelot macht darauf aufmerksam, dass *überhitzte*, nicht *siedende Flüssigkeiten* keineswegs zu destilliren aufhören; im Gegentheile ist die Destillation oft lebhafter, als während des Siedens. Destillirt man unter vermindertem Drucke (z. B. Terpentinöl), so kann man die Destillation mit Vortheil beschleunigen, wenn man den Druck vorsichtig vermindert, sobald das Sieden aufgehört hat. Viele Flüssigkeiten zeigen dasselbe Verhalten an der Luft; der Bromwasserstoffäther (Siedep 38,5°) kann z. B. auf 51° erhitzt werden Eine Erschütterung bringt solche Flüssigkeiten zum plötzlichen explosiven Sieden, unter Sinken der Temperatur. Oft schwimmen auf solchen Flüssigkeiten Tröpfchen derselben. *(A. a. O. 315.)* — * Becquerel, Ueber die Ursache der elektrischen

Wirkungen, welche bei der Berührung der Metalle mit destillirtem Wasser auftreten. *(C. r. LXX. 961.)* — Jamin, J., Ueber Croullebois' Bestimmung des *Brechungsexponenten des Wassers* bei verschiedener Temperatur *(C. r. LXX. 966.)* — Croullebois, M., Entgegnung auf die Einwände, welche Jamin gegen seine Bestimmungen des Brechungsexponenten des Wassers erhoben hat. *(A. a. O. 1022.)* — * Valson, C. A., Capillarität der Salzlösungen. *(C. r. LXX. 1040.)* — * Nach Versuchen von Berthelot und Jungfleisch *theilt sich ein Körper zwischen zwei Lösungsmitteln* (z. B. Bernsteinsäure zwischen Wasser und Aether) unabhängig von seiner Löslichkeit in einem der Lösungsmittel und von dem Volumen des Lösungsmittels zwischen beiden Lösungsmitteln immer nach einem bestimmten Verhältnisse; die von ein und demselben Volum der zwei Flüssigkeiten gelösten Mengen stehen unter sich in einem bestimmten Verhältnisse, welches Verff. den Theilungscoëfficienten nennen; derselbe ist abhängig von der Concentration und der Temperatur. *(Bull. soc. chim. [2.] XIII. 303.)* — * Berthelot entwickelt darauf die Gesetze, durch welche diese Thatsachen beherrscht werden U. A. hebt er hervor, dass sich zwei Flüssigkeiten gegen zwei gleichzeitig vorhandene Körper verhalten, wie wenn jeder der Körper einzeln vorhanden wäre. *(A. a. O. 307.)* — Von diesen Sätzen machen Berthelot und L. de Saint-Martin Anwendung zur Untersuchung des *Zustandes, in welchem sich die Salze in Lösungen* befinden. Die sauren Salze der einbasischen Säuren verhalten sich gegen ein zweites Lösungsmittel (doppelt essigsaures Natron gegen Aether, doppelt benzoësaures Kali gegen Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff) wie eine Lösung von Essigsäure von demselben Titre (der Theilungscoëfficient ist derselbe). Die sauren Salze der zweibasischen Säuren (Kali- und Ammoniaksalz der Oxalsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure) bestehen dagegen in Lösung, aber nur theilweise, sie werden zum Theil zersetzt, die Zersetzung nimmt zu mit der Verdünnung, die Beständigkeit dagegen wächst mit der Menge des gegenwärtigen neutralen Salzes und in noch viel höherem Grade mit der Menge der freien Säure. Ferner ergab sich, dass die essigsauren Alkalien ganz oder nahezu ganz zersetzt werden durch die Schwefelsäure, Salzsäure (die aus verdünnter Lösung nur spurenweise an den Aether übergehen), Oxalsäure und selbst Weinsäure. Ammoniak zerlegt die essigsauren und oxalsauren Alkalien nicht. Die Oxalsäure zerlegt theilweise das Chlornatrium. *(A. a. O. 311.)*

Der Körper, welcher bei der Einwirkung von *Phosphorchlorid auf Jodoform* unter Abscheidung von Jod entsteht, ist nicht, wie Serullas glaubte, der die Reaction zuerst anstellte, Kohlenstoffprotohydrojodür, auch nicht Methylenjodür (Butlerow), sondern nach A. Gautier Chloroform (Siedep. 61°; gef. 9,91 p. c. Є, 0,98 H, 89.56 Cl; ber. 10,04 Є, 0,84 H, 89,12 Cl; zerlegt sich mit alkoholischer Kalilösung in Ameisensäure und Salzsäure). Daneben bildet sich in kleiner Menge eine bis 127° siedende, sich an der Luft schnell röthende Substanz, vielleicht ein Chlormethyljodür. *(Bull. soc. chim. [2.] XIII. 316.)* — Der *Oktylglykol*, $Є_8H_{18}Θ_2$ *(C.-Bl. 1864. 842)*, wird nach P. de Clermont von Salpetersäure mit mehr als 4 Aeq. Wasser in der Kälte nicht angegriffen, bei etwa 10stündigem Kochen aber unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäure in Oxalsäure (im Silbersalze gef. 7,76 p. c. Є, 0,20 H, 70,01 und 69,53 Ag; ber. 7,89 Є, 71,06 Ag) und ein Oel verwandelt, unverändertes Glykol, dem kohlensaures Natron eine bei 230° siedende, bei —10° noch flüssige Säure entzieht, deren Barytsalz 22,95 p c. Ba enthält. Diese Säure kann keine Korksäure, $Є_8H_{14}Θ_4$, sein, denn diese ist fest, auch keine Caprylsäure, $Є_8H_{16}Θ_2$, denn diese wird bei 10° fest und ihr Barytsalz enthält 32,38 p. c. Ba. In einem zweiten Versuche, in welchem die Reaction nicht so weit getrieben wurde, entstand eine krystallinische Säure, deren Barytsalz bei 120° schmolz und in höherer Temperatur mit leuchtender Flamme unter Hinterlassung von Kohle verbrannte; es gab 38,35 und 38,68 Ba, konnte also kein korksaures Barium sein. Das Oktylglykol scheint also eine Säure mit weniger Kohlenstoff zu geben, und wird demnach keine so einfache Structur besitzen, als die Glykole der niederen Glieder der Fettsäurereihe. — Bei der Einwirkung einer 2—3proc. Unterchlorigsäurelösung auf Oktylglykol findet eine Addition von unterchloriger Säure, eine Oxydation und eine Chlorirung statt. Durch Fractioniren konnte bei 206—208° siedendes *Heptylchlorhydrin*, $Є_7H_{15}ClΘ$, isolirt werden, eine farblose bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruche und brennendem Geschmacke, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und in Aether löst und mit russender, grün gesäumter Flamme brennt; Dichte bei 0° 1,014, bei 14° 1,001; gef. 55,50 Є und 9,66 H, 55,65 Є und 9,81 H; ber. 55,81 Є und 9,96 H. Höher siedende Antheile enthielten mehr Chlor, als das Heptylchlorhydrin und Oktyldichlorhydrin. Bei der Behandlung von Oktylglykol mit einer nur 0,75proc Unterchlorigsäurelösung entstand eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die sich, nachdem aus ihr bei 125° durch einen Kohlensäurestrom das überschüssige Glykol entfernt war, als *Oktylchlorhydrin*, $Є_8H_{17}ClΘ$, erwies (gef. 58,53 Є und 10,20 H, ber. 58,35 Є und 10,33 H). Dasselbe riecht kampherähnlich aromatisch und besitzt sonst die Eigenschaften des Heptylchlorhydrins. Dichte bei 0° 1,003, bei 31° 0,987. Beim Erhitzen desselben mit festem Kalihydrat und etwas Wasser auf 145° giebt es *Oktylenoxyd*, $Є_8H_{16}Θ$ (gef. 72,89 Є und 11,68 H; ber. 75,00 Є und 12,50 H), eine bewegliche Flüssigkeit von angenehmem aromatischen Geruche; Dichte bei 15° 0,831. Nach dem Є-Gehalte der Verbindung konnte etwas Heptylenoxyd (73,68 p c. Є und 12,28 H) beigemengt sein, das

sich unter Kohlensäure- und Wasserstoffbildung entweder aus dem Oktylenoxyd oder dem Oktylenchlorhydrin gebildet haben konnte; in der That enthielten die Röhren ein unter Druck entweichendes brennbares Gas. Das Oktylenoxyd enthielt aber auch noch einen Rest Chlor. *(Bull. soc. chim.* [2.] *XIII. 404.)* — BERTHELOT, Das *Trichlorhydrin und seine Isomeren (Bull. a. a. O. 385 ;* vergl. *C.-Bl. 1870. 259).* — BERTHELOT, Die Tribromhydrine *(Bull. a. a. O. 390; C.-Bl. a. a. O.)* — * BERTHELOT, Theoretisches über die Isomeren des Trichlorhydrins. *(Bull. a. a. O. 393.)*

Nachdem GRAEBE u. LIEBERMANN *(C.-Bl. 1870. 50)* durch Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Anthracen die Anthracencarbonsäuren erhalten haben, hat BERTHELOT neue Versuche über die *Einwirkung des* (gasförmigen oder flüssigen) *Kohlenoxychlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe* angestellt (vgl. *C.-Bl. 1870. 145*). Bei 5 Minuten langem Erhitzen von Anthracen oder Acenaphten mit Kohlenoxychlorid auf Dunkelrothgluth wurde kein Resultat erhalten. Als das Oxychlorid mit überschüssigem Anthracen im geschlossenen Rohre 15 Stunden auf 230° erhitzt wurde, schwärzte sich das Anthracen; das Oxychlorid war verschwunden und an seine Stelle Kohlenoxyd und Salzsäure getreten; dem rückständigen Kohlenwasserstoffe, ein Gemenge verschiedener Substanzen, konnte durch siedende Kalilauge keine Spur einer organischen Säure entzogen werden. Dieses Resultat braucht dem von GR. u. L. nicht zu widersprechen, denn das Kohlenoxyd und die Salzsäure können von einem, bei 230° zerstörbaren Säurechloride abstammen. Das Acenaphten gab bei 230° dieselben Resultate. Das Naphtalin wurde unter denselben Verhältnissen nicht im Geringsten angegriffen, ebensowenig das Benzol. Wird aber eine Lösung von flüssigem Kohlenoxychlorid in 5—6 Thl. Benzol 36 St auf 320° erhitzt, so wird das Oxychlorid in Kohlenoxyd und Salzsäure zersetzt; das Benzol war theilweise verkohlt, enthielt aber kein Chrysen, sondern nur Spuren des flüchtigen, stark riechenden Kohlenwasserstoffes (Phenylen. $C_{12}H_4$?), den Verf. schon bei der Darstellung des Phenyls durch Erhitzen von Benzol auf Rothgluth wahrgenommen hat; es war aber nicht die geringste Spur Benzylchlorid vorhanden. Dieses hätte bei so hoher Temperatur zerstört worden sein können. Verf. hat daher nachmals bloss bis 280° (20 St.) erhitzt, die Temperatur, bei welcher die Reaction beginnt; denn das Oxychlorid wird dabei fast gar nicht angegriffen; gleichwohl tritt eine geringe Verkohlung ein, das Benzol nimmt den erwähnten Geruch an, giebt aber an Kalilauge keine Spur Benzoësäure ab. Benzylchlorid konnte aber 120 Stunden lang auf 290° erhitzt werden, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden. Das Acetylchlorid liefert unter denselben Verhältnissen eine Spur Salzsäure und brauner Substanz. *(Bull. soc. ch.* [2] *XIII. 391.)* — BERTHELOT, Einwirkung des Kalihydrats auf die Schwefelsäurederivate der Kohlenwasserstoffe *(Ann. Chem. Pharm., Suppl. VII. 378;* vgl. *C.-Bl. 1870. 147).* — K. A. HEINTZ hat *Abkömmlinge der Oxybenzoësäure* dargestellt. Nach der Methode von GRIESS erhielt Verf. keine Oxybenzoësäure, dagegen eine gute Ausbeute nach der von BARTH *(C.-Bl. 1869. 453.)*, wobei indess das sulphobenzoësaure Kalium nur mit 1,5 Thl. Kali geschmolzen wurde. *Oxybenzoësäure-Diäthyläther*, $C_6H_4.OC_2H_5.COOC_2H_5$, durch Erhitzen von Oxybenzoësäure mit je 2 Mol. Jodäthyl und Kali erhalten, bildet ein farbloses, wie Paraoxybenzoësäure-Diäthyläther riechendes, bei —13° nicht erstarrendes Oel, löst sich leicht in Aether und in Alkohol, schwer in heissem, nicht in kaltem Wasser, krystallisirt aus der sehr verdünnten alkoholischen Lösung in kleinen Krystallen. Siedep. 263°, Dichte bei 0° 1,0875, bei 20° 1,0725. *Aethoxybenzoësäure*, $C_6H_4.OC_2H_5.COOH$, bildet sich bei der Verseifung des Diäthyläthers mit Kalilösung; kleine meist verwachsene Nadeln, löslich in Aether und in Alkohol, schwerer in siedendem Wasser, fast gar nicht in kaltem Wasser, schmilzt bei 137°, sublimirt in langen glänzenden Prismen. Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz lösen sich sehr leicht in Wasser und krystallisiren schwer; $C_9H_9BaO_3 + H_2O$, weisse kuglig verwachsene Krystalle, $C_9H_9CaO_3 + H_2O$, weisse Warzen, beide Salze in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich; das (wasserfreie) Silbersalz und das Bleisalz bilden weisse Niederschläge, das Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in glänzend weissen, zu Dendriten verwachsenen Nadeln das Bleisalz in mikroskopischen, verwachsenen Säulchen. Der *Oxybenzoësäuremonoäthyläther*, $C_6H_4.OH.COOC_2H_5$, wurde durch Erhitzen von trockenem oxybenzoësauren Kalium mit etwas mehr als 1 Mol. Jodäthyl erhalten und vom Diäthyläther durch Destillation getrennt; farblose dicke Flüssigkeit von schwachem Geruche, erstarrt in einer Kältemischung zu weissen kugligen, bei 69° schmelzenden Krystallmassen; seine Lösung in siedendem Wasser setzt bei 72° schmelzende Blättchen ab; Siedep. 282°. *Acetoxybenzoësäure*, $C_6H_4.O.OCCH_3.COOH$, durch Erhitzen von Oxybenzoësäure mit Chloracetyl am Rückflusskühler auf 100—110° oder durch Behandeln des Natriumsalzes mit Chloracetyl in der Kälte dargestellt, krystallirt aus heissem Wasser körnig, schmilzt bei 127°, trübt sich über Schwefelsäure, löst sich leicht in heissem Wasser (in welchem sie vorher schmilzt), leichter noch in Alkohol und in Aether. Ihre neutralen Salze können ohne Zersetzung gekocht werden, bei überschüssigem Alkali geben sie Oxybenzoësäure und Essigsäure. Das Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Barium- und Calciumsalz lösen sich sehr leicht; das Bariumsalz bildet eine farblose gummiartige Masse, die anderen Salze amorphe weisse Pulver; das Silbersalz, ein weisser Niederschlag, schwärzt sich beim Liegen und beim Kochen mit Wasser unter Aus-

scheidung von Silber. *Nitroacetoxybenzoësäure* entsteht beim Behandeln der Acetoxybenzoësäure mit Salpetersäure von 1,15, löst sich nicht schwer in Aether, Alkohol und heissem Wasser, in Alkalien mit tiefrother Farbe, und krystallisirt aus Wasser in intensiv gelben, strahlig verwachsenen Schüppchen; ihr Kalisalz verglimmt auf dem Platinbleche. Ein der Salicylosalicylsäure Kraut's entsprechendes Derivat darzustellen, gelang nicht. *(Ann. Ch. Pharm. CLIII. 326.)* — Auch G. Rosenthal hat die *Aethyloxybenzoësäure* untersucht. In der Absicht, $\mathrm{CO_2}$ in die Oxybenzoësäure einzuführen, liess Verf. auf Oxybenzoësäuremonoäthyläther Natrium und Kohlensäure in der Wärme einwirken, erhielt aber Aethyloxybenzoësäure; die Kohlensäure ist dabei ohne Mitwirkung, die Umwandlung findet auch statt, wenn man den in Aether schwer löslichen, durch Eintragen von Natrium in ätherische Lösung von Oxybenzoësäure gebildeten Natriumoxybenzoësäureäther etwas erhitzt. Diese Reaction entspricht der Umwandlung des Salicylsäuremethyläthers in Methylsalicylsäure (Graebe). Verf. erhielt die Aethyloxybenzoësäure neben etwas Aethyloxybenzoësäureäther beim Erhitzen der Oxybenzoësäure mit 2 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Jodäthyl auf 140—150°; bei Anwendung von 2 Mol. Jodäthyl entstand grösstentheils Aethyloxybenzoësäureäther. Die Aethyloxybenzoësäure fällt aus ihren Salzen in weissen Flocken, löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Aether, Alkohol und Benzol, krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln, sublimirt in schönen grossen, bei 135° C schmelzenden Nadeln und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, aber weniger wie die Oxybenzoësäure. Mit Jodwasserstoffsäure giebt sie bei 140° Jodäthyl und Oxybenzoësäure, ebenso beim Schmelzen mit Kalihydrat. Ihr Aethyläther ist eine farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruche, die bei 264° siedet, sich nicht in Wasser, aber in Aether und Alkohol löst. Das Kalksalz löst sich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in sehr schönen weissen seidenglänzenden, fächerförmig vereinigten Nadelbüscheln; für den Krystallwassergehalt wurden keine constanten Zahlen erhalten (wahrscheinlich $3\,\mathrm{H_2O}$); das Barytsalz löst sich sehr leicht in Alkohol und in Wasser; das Silbersalz, durch Kochen der Säure mit Silberoxyd erhalten, krystallisirt in Nadeln. seine wässerige Lösung schwärzt sich beim Erwärmen und im Lichte *(A. a. O. 345).* — * Graebe, C. u. C Liebermann, Anthracen und Alizarin. *(Ann. Chem. Pharm., Suppl. VII. 257.)*

Basaroff, A., directe Darstellung des Harnstoffs aus Kohlensäure und Ammoniak. *(J. pr. Ch. [2] I. 283; vgl. C.-Bl. 1869. 288.)* — Fl. Hallwachs giebt einen ausführlichen Bericht über seine Untersuchung über die *Amidodicyansäure (C.-Bl. 1868. 689).* Er beschreibt dabei einige neue Salze: Amidodicyansauren Baryt, $\mathrm{C_2N_3H_2BaO + 1^1/_2H_2O}$, aus dem Silbersalze und Chlorbarium erhalten, weisse, strahlig krystallinische Masse oder (aus Alkohol) würfelförmige Krystalle, ungemein löslich in Wasser, wenig in heissem absoluten Alkohol; das Kalisalz bildet weisse Rinden, löst sich leicht in Wasser, efflorescirt, löst sich in conc. Schwefelsäure ohne Schwärzung und unter Entwicklung von Kohlensäure und Cyansäure; das Natronsalz, wie das Kalisalz wasserfrei, gleicht diesem vollkommen. Das durch Sättigen der freien Säure dargestellte Ammoniaksalz bildet farblose nadelförmige Krystalle. *(Ann. Ch. Pharm., CLIII 293.)* — Gibbs, W., Einwirkung der salpetrigsauren Alkalien auf die Harnsäure und ihre Derivate. *(Ann. Chem. Pharm., Suppl. VII. 322;* vgl. *C.-Bl. 1869. 473.)* — Hofmann, A. W., Substituirte Melamine *(Berl. Monatsber. 1870. 191;* vgl. *C.-Bl. 1870. 261.).* — Hofmann, A. W., u. O. Olshausen, die Isomeren der Cyanursäureäther. *(Berl. Monatsber. 1870. 198; C. r. LXX. 1013;* vgl. *C.-Bl. 1870. 261.)* — * Die von A. Matthiessen u. C. R. A. Wright *(C.-Bl. 1870. 116)* ausgesprochene Vermuthung, dass sich das *Codeïn*, $\mathrm{C_{18}H_{21}NO_3}$, bei seiner Umwandlung in Apomorphin, $\mathrm{C_{17}H_{17}NO_2}$, durch Salzsäure erst entweder in Morphin, $\mathrm{C_{18}H_{19}NO_3}$ oder in Apocodeïn, $\mathrm{C_{17}H_{19}NO_3}$, spalte, hat sich nach Verff. nicht bestätigt. Beim Erwärmen von Codeïn mit Salzsäure im Wasserbade entsteht vielmehr zunächst die Basis $\mathrm{C_{18}H_{20}ClNO_2}$, *Chlorocodid* (Codeïn = Oxycodid), das aus seiner salzsauren Lösung durch doppeltkohlensaures Natron gefällt wird. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 140—150° wird diese Basis in Chlormethyl und Apomorphin verwandelt; das salzsaure Chlorocodid zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140° in Salzsäure und salzsaures Codeïn. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 83; Ann. Ch. Pharm., Suppl VII. 364.)*

Anilin u. Chloral wirken nach E. J. Maumené bei sehr gelindem Erhitzen mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander ein, und es entsteht eine braune oder schwarze Masse, welcher durch Wasser salzsaures Anilin entzogen wird; zurück bleibt eine schwarzbraune amorphe Masse, die sich leicht in Säuren, namentlich Oxalsäure löst, und durch Alkalien vollständig, in Flocken, wieder gefällt werden kann. Verf. konnte weder die Basis noch Salze derselben in krystallinischem oder überhaupt für die Analyse geeignetem Zustande erhalten; er vermuthet, dass die Reaction verläuft nach $3\,\mathrm{C_{12}H_7N} + 2\,\mathrm{C_4HCl_3O_2} = \mathrm{C_{30}H_8NO_4} + 2(\mathrm{C_{12}H_7N.HCl}) + 4\,\mathrm{HCl}$, oder $= \mathrm{C_{32}H_{10}N_2O_4} + \mathrm{C_{12}H_7N.HCl} + 5\,\mathrm{HCl}$. *(Bull. soc. ch. [2] XIII. 409.).* — Durch Behandeln des *Dibromanilins* mit Natriumamalgam hat R. Sendziuk Anilin erhalten, bei vorsichtigem Behandeln mit Natriumamalgam Nadeln vom Schmelzpunkte des Monobromanilins. Das neutrale schwefelsaure Salz des Dibromanilins erhält man durch Auflösen der Basis in mässig starker Schwefelsäure in weissen Nadeln; löst sich leicht in Alkohol,

und wird durch Wasser zersetzt, verändert sich bei 100° nicht, schwärzt sich aber bei 130°. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol färbt es sich beim Liegen an der Luft oder beim Erhitzen auf 80° roth. Dibromanilin löst sich auch in Essigsäure, besonders beim Erwärmen, scheidet sich aber beim Verdunsten und beim Abkühlen unverändert wieder aus. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 267.)* — W. Petrieff hat ein *Homologes des Benzidins* aus Hydrazotoluid dargestellt; es entsteht, wenn man zu einer alkoholischen Lösung von Hydrazotoluid starke Salzsäure oder Schwefelsäure tröpfelt; aus dem salzsauren Salze scheidet Ammonium farblose, durchsichtige, silberglänzende Blätter ab, die sich leicht in heissem Wasser, in Aether und in Alkohol lösen, bei 128—129° schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen zersetzen. Mit Schwefelsäure giebt die Basis zwei in ihren äusseren Eigenschaften ähnliche Salze, von denen sich das eine in heissem Wasser und in Alkohol löst, das andere, $C_{14}H_{16}N_2, 2H_2SO_4$, nicht; letzteres ist ein weisses Pulver, und wird durch Wasser theilweise zersetzt (die Flüssigkeit färbt sich röthlich). Die farblosen Blätter des salzsauren Salzes, $C_{14}H_{16}N_2, 2HCl$, lösen sich leicht in Wasser und werden durch starke Salzsäure wieder abgeschieden, lösen sich nicht in Aether und in Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag. Nur das mit Natriumamalgam aus Azotoluid dargestellte Hydrazotoluid, nicht das mit Schwefelammonium dargestellte, gab das Homologe. — Unter den Producten der langsamen Oxydation der alkoholischen Lösung des Hydrazotoluids fand Petrieff neben Azotoluid zuweilen noch einen Körper vom Ansehen und vom Schmelzpunkte des *Azoxybenzids*. *(Ztschr. f. Ch. [2.] VI. 265.)* — Tröpfelt man zu *Azotoluid* unter Abkühlung *Salpetersäure* von 1,5 Dichte, so erhält man nach W. Petrieff fast nur *Mononitroazotoluid*. Das Product löst sich fast vollständig in Alkohol, die Lösung setzt ein erstarrendes Oel ab, das aus Alkohol in röthlichen Nadeln krystallisirt (Schmelzp. 67°); die Mutterlauge giebt sehr kleine gelbe Krystalle (Schmelzp. 63°). Beide Körper haben die Formel $C_{14}H_{13}(NO_2)N_2$. Trägt man dagegen das Azotoluid ohne Abkühlen in die Salpetersäure ein, so erhält man *Trinitroazotoluid*, $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2$, und *Trinitroazoxytoluid*, $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2O$. Das Trinitroazotoluid löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in dünnen gelben Nadeln aus, löst sich schwer in Aether, schmilzt bei 185°. Das Trinitroazoxytoluid löst sich fast gar nicht in Alkohol, aber in Salpetersäure und in Benzol und krystallisirt aus diesen in schwefelgelben Krystallen, die bei 201° schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen unter Explosion und Abscheidung von viel Kohle zersetzen; die geschmolzenen Krystalle bilden beim Erkalten eine gelbe, durchsichtige, harzartige Masse. Eine Bildung von Dinitroazotoluid hat Verf. nicht beobachtet. — Beim Kochen einer Lösung von *Azobenzid* in Salpetersäure von 1,5 Dichte erhält man schwefelgelbe, in Alkohol nur wenig lösliche Krystalle von *Trinitroazoxybenzid;* später scheiden sich aus der Salpetersäure noch gelbe, in Alkohol leichter lösliche, bei 112° schmelzende Nadeln ab, vielleicht Trinitroazobenzid. Nach Werigo geht das Azoxybenzid beim Behandeln mit Phosphorchlorid unter Chlorentwickelung in Azobenzid über. *(Ztschr. f. Ch. [2.] VI. 264.)* — Das von Werigo bei der *Einwirkung von HBr auf Azoxybenzid* erhaltene Product hat R. Sendziuk als Dibromanilin erkannt. Es entstehen bei der Reaction am wenigsten Nebenproducte, wenn man wenig (3 Grm.) Azoxybenzid mit einem ziemlich grossen Ueberschusse von HBr (Dichte 1,38) im zugeschmolzenen Rohre so hoch erhitzt, dass die Flüssigkeit ruhig siedet, und so lange erhitzt, bis die ölige Schicht vom geschmolzenen Azoxybenzid völlig verschwunden ist. Erhitzt man länger, so färbt sich der Röhreninhalt schwarz, krystallisirt sehr schwer, giebt wenig Dibromanilin, aber viel eines schwarzen öligen Products. Nimmt man verhältnissmässig viel Azoxybenzid, so erhält man statt des Dibromanilins ein farbloses (bei 100—120°), oder schwarzes (beim Erhitzen bis zum Sieden) öliges Product, aus welchem sich nach längerer Zeit Krystalle absetzen; die Krystalle aus dem farblosen Oele schmelzen bei 62°. *Jodwasserstoffsäure* führt das Azoxybenzid beim Erhitzen in offenen Gefässen sehr leicht in Benzidin über. *(A. a. O. 266.)*

Reines *Bromnatrium* stellt Castelhaz dar, indem er zuerst verdünntes Ammoniak mit Brom sättigt, wobei die in Folge der starken Wärmeentwickelung entweichenden Dämpfe in Ammoniakflüssigkeit geleitet werden. Das rohe Salz wird umkrystallisirt, wobei das Jodammonium in der Mutterlauge bleibt, und durch kohlensaures Natron oder Natronhydrat, die frei von Sulphat und Chlorid sind, zersetzt. *(C. r. LXX 1050.)*

H. Tarry sucht zu beweisen, dass die *Staub- und Blutregen* durch den Fall von Staub aus der Sahara bedingt sind, der durch die periodisch auftretenden Wirbelstürme auch Europa zugeführt wird. *(C. r. LXX. 1043.)* — Gruner, L., Untersuchung des Heaton'schen Processes. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 157.)* — Literarische Notizen über die Stabeisen-Erzeugung 1862—1865. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 181.)* — Gruner, L., Ueber den gegenwärtigen Zustand der Silber- und Bleigewinnung. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 129.)* — Glaser, F. C., Die Selbstkostenpreise der französischen Hüttenwerke. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 175.)* — Gjers' Winderhitzungsapparat. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX 180.)* — Stetefeld's Röstofen *(a. a. O. 181).*

Ueber die Constitution der leuchtenden Spectra,

von

Lecoq de Boisbaudran. *

1) In der Sitzung vom 2. August 1869 legte Mascart der Pariser Akademie eine Note vor, in welcher er sich, nachdem er seine interessanten Untersuchungen über die ultravioletten Spectra mitgetheilt hat, folgendermaassen ausspricht: „Ein wichtiges Problem für die Spectralanalyse ist es, zu erforschen, ob eine Relation zwischen den verschiedenen Linien derselben Substanz oder auch wohl zwischen den Spectren analoger Substanzen besteht." Er erinnert dann an die Beobachtung mehrerer Doppellinien in dem Natriumspectrum und theilt mit, dass er eine ähnliche Wiederholung der grünen Gruppe des Magnesiums in dem ultravioletten Spectrum dieses Metalles aufgefunden habe. Dann fügt er hinzu: „Es fällt schwer, zu glauben, das die Wiederholung einer gleichen Erscheinung ein Spiel des Zufalls sei; ist es nicht viel natürlicher, anzunehmen, dass diese ähnlichen Liniengruppen Harmonien (*des harmoniques*, vgl. weiter unten) sind, welche ihre Ursache in der Molecularconstitution der leuchtenden Gase haben? Es wird allerdings eine grosse Zahl von analogen Beobachtungen nöthig sein, um das Gesetz aufzufinden, welches diese Harmonien beherrscht." Dieses wichtige Problem und die von Mascart aufgeworfene Frage haben mich schon seit langer Zeit beschäftigt: ich glaube, das Gesetz aufgefunden zu haben, welches die Bildung der Spectren bestimmt und die eigenthümliche Wiederholung derselben Liniengruppen in verschiedenen Theilen der Lichtscala erklärt.

2) Im Anfange meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand fehlten mir die Beweise dafür fast gänzlich; ich konnte nur wenig Zeichnungen von Spectren zu Rathe ziehen, die noch dazu wenig genau und nicht auf Wellenlängen reducirt waren. Daher vermochte ich nur die am meisten in die Augen fallenden Beziehungen wahrzunehmen. 1865 übergab ich der Akademie ein versiegeltes Couvert, in welchem ich nach Behandlung anderer Fragen die Bemerkungen niedergelegt hatte, die mir bei der Prüfung der den Untersuchungen von Bunsen und Kirchhoff beigegebenen Spectraltafeln aufgestossen waren. Folgendes sind einige Stellen daraus: „Nachdem Bunsen und Kirchhoff ihre Untersuchungen über das Caesium und Rubidium veröffentlicht hatten, erregte die Tafel, welche die Spectren der Alkalimetalle zeigt, meine Aufmerksamkeit im höchsten Grade. Seit mehr als zwei Jahren beschäftigte ich mich mit Reflexionen über die Beziehungen, welche zwischen den Eigenschaften und den Atomgewichten der Körper bestehen. Eine neue und beachtenswerthe Beziehung, von der ich mich nur wundere, dass sie nicht von Anderen ausgesprochen worden ist, ergiebt sich aus dem Studium jener Spectraltafel; nämlich: *die Spectrallinien der Alkali- (und Alkalierd-) Metalle, geordnet nach ihrer Brechbarkeit, sind wie die chemischen Eigenschaften entsprechend den Atomgewichten geordnet.*** Ich verglich dann unter einander die correspondirenden Linien des Kalium- und Rubidium-, des Rubidium und Caesiumspectrums, und sagte: „Das Rubidiumspectrum erscheint dem Kaliumspectrum analog und ist nur als ein Ganzes gegen das Roth hin verschoben." Und weiter unten: „Man müsste, um die Resultate vergleichbar zu machen, die Spectren so construiren, dass man die Linien proportional ihrer Wellenlänge aufzeichnet. Man würde dann ein *rationelles Spectrum* haben, vermittels dessen man ohne Zweifel sehr interessante Zahlenverhältnisse auffinden könnte." Hierauf suchte ich auf mechanischem Wege zu zeigen, dass das schwerere Molekül Wellen von grösserer Länge hervorbringen müsse, als sein homologes leichteres: Zuvörderst erkennt man, dass die Moleküle, welche schwingen,

---

* Wörtliche Uebertragung.

** Auf ähnliche Verhältnisse ist früher schon von Alexander Mitscherlich hingewiesen worden. Derselbe sagt in seiner Arbeit: „Ueber die Spectren der Verbindungen und der einfachen Körper." Poggendorff's Annalen CXXI. S. 483 im Jahre 1864: „Es folgt somit für die Haloidverbindungen des Bariums mit Ausnahme des Fluorbariums, dass die Entfernungen der sich entsprechenden Linien in ihren Spectren direct proportional dem Atomgewichte, und für die Haloidverbindungen des Calciums und Strontiums, mit Ausnahme der Fluorverbindungen, dass sie umgekehrt proportional dem Atomgewichte sind, und ferner, dass das Verhältniss der Entfernung der dem Ausgangspunkte näher stehenden Linie von diesem zu der Entfernung der weiter stehenden, für die Haloidverbindungen des Bariums, Strontiums und Calciums für dasselbe Metall stets das gleiche ist. Auch hier sind wieder die Fluorverbindungen auszunehmen." Anm. d. Red.

indem sie Licht erzeugen, isochronische Schwingungsdauer haben müssen, weil sie Linien von bestimmter und für jede Substanz constanter Wellenlänge erzeugen; eine innerhalb gewisser Grenzen stattfindende Vergrösserung der auf die Moleküle wirkenden lebendigen Kraft (Wärme etc.) vergrössert nur die Amplitude der Schwingungen und stört den Isochronismus nicht; das Molekül verhält sich wie ein Pendel und kehrt zu seiner Ruhelage mit einer um so grösseren Geschwindigkeit zurück, als seine Entfernung von derselben grösser war. Die Kraft aber, welche das Molekül gegen seinen Bewegungsmittelpunkt treibt, liegt in der Reaction des Aethers * auf das Molekül, eine Reaction, die für eine und dieselbe Geschwindigkeit und für eine und dieselbe Masse des Moleküls constant ist, aber die sich ändert, wenn das Verhältniss der Masse des Aethers zu der des Moleküls sich selbst ändern. . . . Es folgt daraus, dass das schwere Molekül gegen seinen Gleichgewichtspunkt mit einer geringeren Energie getrieben wird, als ein leichtes, und in Folge dessen auch mehr Zeit zur Vollendung einer Oscillation braucht, als letzteres: seine Wellenlänge wird grösser. Bei der Lichterzeugung schwingt das *ganze Molekül*: daher muss eine chemische Verbindung, welche einer hohen Temperatur Widerstand leistet, eigenthümliche, und von denen seiner Elemente abweichende Spectren erzeugen. In diesem Falle müssen (ähnlich wie bei einfachen Körpern) die am wenigsten brechbaren Strahlen von den schwersten Verbindungen erzeugt werden, wenn die chemische Constitution derselben die gleiche ist. — Ein und dasselbe Metall bringt mehrere Linien hervor. Man kann diese Thatsache erklären, indem man annimmt, dass das Molekül einen Cyclus verschiedener Schwingungen ausführt, nach dessen Vollendung es sich wieder genau in seinem Anfangszustand befindet. In mehreren auf einander folgenden Cyklen sind die Schwingungen der gleichen Ordnung isochronisch und erzeugen eine Spectrallinie." Endlich schloss ich meine Bemerkung über die Regelmässigkeiten, welche ich bis dahin in den Spectren beobachtet hatte, wie folgt: „Weil die Spectrallinien in dem Maasse, wie das Gewicht des Moleküls sich verringert, nach dem violetten Ende hinrücken, so kommen gewisse Linien zum Verschwinden (indem sie in den unsichtbaren Theil des Spectrums rücken), und dieser Zustand hat bisher die Relationen, die ich hervorheben will, verdeckt. Dieses regelmässige Fortrücken bietet uns auch ein vortreffliches Mittel dar, um durch einfache Spectralanalyse nicht nur die Existenz neuer Körper, sondern auch deren Eigenschaften zu bestimmen. Ist es nicht denkbar, dass wir dereinst auf diesem Wege klare Vorstellungen gewinnen können über die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Stoffen, die uns auf Millionen von Meilen entrückt sind? Das Licht, welches aus den Fernen des Weltraumes zu uns gelangt, bringt uns die Reactionstabelle von Körpern mit, die wir vielleicht niemals in Besitz bekommen werden. Es ist unsere Aufgabe, dieselbe lesen zu lernen."

3) Man ersieht aus diesen Citationen, dass diese Frage mich seit längerer Zeit beschäftigt hat; allmälig sind die Belege für meine Ansichten zahlreicher geworden; ich habe selbst eine ziemlich grosse Zahl von Spectralbeobachtungen gemacht, welche mir gestattet haben, meine Theorie zu entwickeln und zu vervollständigen. Für den Augenblick aber habe ich den Wunsch, dass mein versiegeltes Couvert nicht geöffnet werde, weil dasselbe ausserdem noch mehrere Theorien enthält, welche sehr viel an ihrem Werthe verlieren würden, wenn sie in der unvollendeten Form veröffentlicht würden, in welcher ich sie im Jahre 1865 ausgesprochen habe. Ich würde indess nicht zögern, um Eröffnung des Couverts zu bitten, falls Jemand Zweifel an der Genauigkeit meiner Citate hegen sollte. Ich werde nun meine Theorie im Ganzen entwickeln und dazu einige der Beziehungen mittheilen, welche ich zwischen den Linien eines und desselben Spectrums, sowie zwischen den Spectren analoger Körper aufgefunden habe.

4) Von allen Bewegungszuständen, in denen sich ein Molekül befinden kann, ist die Rotation um seine Axe die einfachste und die unvermeidlichste. Wenn das Molekül ein Rotationskörper ist, und die Lage seiner Rotationsaxe und seines Schwerpunktes unveränderlich ist, so kann es bei seiner Drehung keine Bewegung an den Aether übertragen; aber wenn das Molekül an seiner Oberfläche Ungleichmässigkeiten (inegalités) besitzt, so wird jedesmal, wenn eine solche die Meridianebene (die man als unveränderlich im Raum annimmt) passirt, eine Welle entstehen. Der Längenabstand der einzelnen Ungleichmässigkeiten auf der Oberfläche des Moleküls

* Welcher einen gewissen Theil der lebendigen Kraft in sich aufnimmt, um einen Lichtstrahl zu erzeugen. Bei den festen Körpern überwiegt die Einwirkung der benachbarten Moleküle und die Atome schwingen nicht frei; daher erzeugen verschiedene gleichzeitig wirkende Kräfte Strahlen von jeder Wellenlänge.

bestimmt die Zeit zwischen der Emission einer Welle und der der nächstfolgenden, und damit die Länge der Welle. Durch die Zahl der Ungleichmässigkeiten und ihrer relativen Stellung wird die Entstehung eines *ersten Spectrums* bedingt, welches aus der für das Molekül charakterisistischen Liniengruppe (*groupe de raies * caractéristiques de la molecule*) besteht. Diese bildet die Einheit, das Element, aus welchem die verschiedenen Theile des ganzen Spectrums zusammengesetzt sind. Hat das Molekül blos eine einfache Rotationsbewegung, so reducirt sich sein Spectrum auf eine einzige Gruppe von Linien, welche in dem übrigen Theile der Farbenscala keine analoge Wiederholung hat. (Der weiter unten behandelte Fall der Entstehung von „Harmonien" bleibt vorbehalten.)

5) Man sieht indess ein, dass das Molekül dem Einflusse von einem oder mehreren Attractionsmittelpunkten unterworfen sein muss, um welche es sich in Folge dessen in einer krummlinigen Bahn bewegt. Der einfachste Fall, den man annehmen kann, ist der, dass die Bewegung in einer Ellipse erfolgt, welche ich aus mehreren Gründen als sehr excentrisch annehmen zu müssen glaube. Auf einer solchen Bahn ist die Geschwindigkeit des Moleküls eine sehr verschiedene, jenachdem es sich im Aphelium oder im Perihelium befindet. Das Maximum der Amplitude der Schwingungen wird mit dem Durchgang durch das Perihel coincidiren. Die hier erzeugten Linien werden daher sehr leuchtend sein; indess kann auch ihre Wellenlänge sich dabei ändern: die Perioden der Emission der Hauptwellen ** sind nämlich durch die Durchgänge der Ungleichmässigkeiten des Moleküls durch den heliocentrischen Meridian bestimmt, d. h. die Wellen entstehen in dem Augenblicke, in welchem die Ungleichmässigkeiten des Moleküls die Kraftlinie schneiden, welche das Molekül mit seinem Attractionsmittelpunkte verbindet. Die Wellenlängen werden daher proportional der Zeit sein, welche zwischen „*zwei Mittagen*" eines Punktes an der Oberfläche des Moleküls verfliesst. Wenn dieses sich in einem Kreise bewegte, so würde die Dauer des Tages (man gestatte diesen Ausdruck) constant sein, und das Spectrum sich nicht ändern; aber mit der Excentricität der Ellipse nimmt die Erscheinung einen anderen Verlauf. Es können hier weiter zwei Fälle eintreten: 1. die Rotation erfolgt in demselben Sinne als die Umlaufsbewegung; 2. die Rotation erfolgt in dem entgegengesetzten Sinne. Im ersteren Falle verlängert der Durchgang durch das Perihel die Dauer des Sonnentages, im zweiten Falle verkürzt er dieselbe; da nun die Wellenlänge durch die Dauer der Phasen der Ungleichmässigkeiten bestimmt wird, so erkennt man, dass der Durchgang durch das Perihel die Wellenlänge vergrössern oder verkleinern kann, je nach dem relativen Sinne der Rotation des Moleküls; allein die Verhältnisse der Stellungen der Ungleichmässigkeiten bleiben ungeändert und daher muss die ganze charakteristische Liniengruppe (s. o.) nach dem rothen oder nach dem violetten Ende hin rücken. Wenn das Molekül mehrere Drehungen um seine Axe hinter einander ausführt, so wird die Verschiebung der charakteristischen Liniengruppe (nach vorn oder nach hinten) für zwei aufeinander folgende Rotationen nicht gleich sein, weil die Geschwindigkeit des Moleküls auf seiner Bahn keine gleichmässige ist und auch der Krümmungshalbmesser der Bahn sich verändert. Es wird sich daher eine gewisse Anzahl Gruppen bilden, die sämmtlich der charakteristischen Elementargruppe ähnlich sind, und deren gegenseitige Entfernungen in dem Spectrum proportional sind den Variationen in der Dauer des Sonnentages an der Oberfläche des Moleküls, Variationen, die ihr Maximum im Perihel erreichen. Die relativen Intensitäten der Elementargruppen werden ebenso durch ein Gesetz geregelt, wie die Stellungen derselben; denn wir sahen, dass die Amplituden im Perihel grösser waren, als irgendwo anders. Die Gruppe, welche sich in

---

* Linie im Orig. *raie*, Streifen (s. w. u.) im Orig. *bande*. Anmerk. d. R.

** Ich werde weiter unten die Entstehung anderer Wellen darzulegen suchen.

diesem Punkte bildet, wird daher die hellste sein, und die übrigen müssen in dem Maasse an Glanz verlieren, als sie in einer vom Perihel mehr entfernten Stelle ihre Entstehung nehmen. Wenn die Axendrehung in demselben Sinne erfolgt, wie der Umlauf, so ist die im Perihel gebildete Gruppe diejenige, deren Oscillationsdauer am meisten verlängert ist; sie bildet den hellsten und den am wenigsten brechbaren Theil eines Streifens (*bande*), dessen anderen charakteristischen Gruppen allmälig lichtschwächer werden, und zwar nach der Seite des Violett hin (nach der rechten Seite des Beobachters am Spectroskop). Die Beispiele von hellen Streifen, welche an der Seite des Roth mit einer lebhaft leuchtenden Linie (*raie*) (oder einer Gruppe von Linien) beginnen, und gegen das Violett hin an Lichtstärke abnehmen, sind ziemlich zahlreich. Die Elementargruppen dieser Streifen nähern sich einander mehr und mehr in dem Verhältnisse, wie sie sich von der Hauptlinie entfernen, und verlieren dabei an Intensität. Dies muss sein, weil mit der Entfernung vom Perihel die Variationen in der Tageslänge abnehmen und die Geschwindigkeit des Moleküls kleiner wird. Wenn dagegen die Axendrehung in einem dem Umlauf entgegengesetzten Sinne erfolgt, so müssen Erscheinungen eintreten, die den eben beschriebenen entgegengesetzt sind. Die hellste Elementargruppe wird dann durch die am meisten brechbaren Strahlen gebildet und die Abnahme der Helligkeit erfolgt nach dem Roth hin (nach der Linken des Beobachters). Auch hiervon sind mehrere Beispiele bekannt.

6) Bis jetzt ist nur von der Entstehung eines Spectrums zweiter Ordnung die Rede gewesen, welches aus einem breiten Streifen besteht, der durch eine gewisse Anzahl von charakteristischen und untereinander vollständig ähnlichen Elementarliniengruppen gebildet wird, welche allmälig an Intensität abnehmen in dem Maasse, wie sie sich von einem festen Punkte der Scala entfernen; man kann aber noch weiter gehen und der Ellipse selbst noch eine Bewegung ertheilen. In der That ist es begreiflich, dass eine solche Bahnellipse (später immer als erste Ellipse bezeichnet. D. R.) im Raume nicht unbeweglich bleiben kann, sondern mehrere Eigenbewegungen haben muss, von denen einige geeignet sein können, die Vibrationsperioden, von denen hier die Rede ist, zu verändern. Wenn z. B. die Bewegung der Ellipse eine solche ist, dass ihr Mittelpunkt sich regelmässig nach einem Perihel hin bewegt, so werden ähnliche Verzögerungen oder Beschleunigungen der Phasen wie bisher eintreten, und die Spectren zweiter Ordnung müssen in Folge dessen selbst ganz und gar nach dem rothen oder violetten Ende hin verschoben werden, je nach dem relativen Sinne der Bewegungen. Von dem Verhältnisse der Geschwindigkeiten des Moleküls auf der ersten Ellipse und eines Punktes der ersten Ellipse auf der zweiten, wird die Zahl der Wiederholungen des secundären Spectrums sowie die relativen Entfernungen dieser partiellen Spectren auf der Lichtscala abhängen. Man könnte in diesen Betrachtungen noch weiter gehen, allein es liegt dazu kein Grund vor, weil bis jetzt höhere Spectren, als solche der 3. Ordnung, noch nicht beobachtet wurden; letztere dagegen sind nicht selten.

7) Wir haben jetzt ein ziemlich complicirtes Spectrum, welches ein *grosses Ganze* (*un vaste ensemble*) bildet; dieses grosse Ganze kann sich selbst wiederum reproduciren, unabhängig von der Annahme einer neuen dritten excentrischen Bewegung.* Das Gesetz, welches diese neue Reproductionsart der Linien beherrscht, ist das der „*Harmonien*"; denn man darf annehmen, dass auch in der Optik wie in der Akustik ein Uebergang zu höheren Klängen möglich ist, wenn die lebendige Kraft der Moleküle eine beträchtliche Vergrösserung erleidet; aber wie sich in der Akustik für ein und denselben Grundton die verschiedenen Obertöne nicht durch alle Instru-

* Die Annahme einer dritten Bewegung würde durchaus nicht mit dem Folgenden vereinbar sein.

mente mit der gleichen Leichtigkeit erzeugen lassen, so muss man auch in der Optik mitunter gewisse Harmonien von unserem grossen Ganzen leichter erhalten, als andere. In je zweien dieser *Ganzen* (oder Spectren der 3. Ordnung) sind die entsprechenden Linien (oder Liniengruppen) unter einander harmonisch (sind Obertöne von einander) und obgleich alle Elemente eines *Ganzen* sich reproduciren können, so kann es doch kommen, dass dies für einige unter ihnen mit grösserer Leichtigkeit geschieht, als für deren Nachbarn: ich habe sehr interessante Fälle dieser Art beobachtet.

8) Ich habe hiermit die vollständige Synthese eines Lichtspectrums ausgeführt; es bleibt nun übrig, einige besondere Eigenthümlichkeiten zu erklären und dann die hauptsächlichsten Beobachtungsresultate mitzutheilen. (*Compt. rend. t. LXIX. 445.*)

9) Es ist nöthig, dass ein einfaches Verhältniss zwischen der Rotations- und der Umlaufszeit eines Moleküls besteht; ebenso muss eine einfache Beziehung zwischen den Zeiten bestehen, welche das Molekül zu seinem ersten und zu seinem zweiten elliptischen Umlaufe bedarf; denn wir haben gesehen, *dass es die Rückkehr derselben Phasen ist, welche Strahlen von bestimmter Wellenlänge erzeugt;* wenn nun solche einfache Beziehungen nicht existirten, dann würden sich die Phasen für die verschiedenen Moleküle des leuchtenden Mittels auf allen möglichen Punkten der Bahnen finden. Die Alter der Phasen der Ungleichmässigkeiten würden beim Durchgange durch das Perihel beliebige sein, und man erhielte eine unendliche Zahl von Wellenlängen, d. h. ein continuirliches Spectrum. Dem ist nun aber nicht so, weil es Spectren mit bestimmten Linien giebt. Man muss daher annehmen, dass die Orte, *wo die Phasen entstehen*, auf den elliptischen Bahnen bestimmt sind, und das eine ohne Zweifel von der Natur der Ungleichmässigkeiten selbst * abhängige Kraft existirt, welche die Constanz der erwähnten Beziehungen aufrecht erhält. Ich sage „aufrecht erhält"; denn es müssen zahlreiche störende Ursachen existiren, um die Phasen von ihren festen Punkten zu entfernen. Aus dem Gegensatze, welcher zwischen diesen beiden Kräften besteht, muss eine Oscillation der Phasenstellungen auf den Bahnen resultiren. Nach der relativen Intensität der die Phasenstellungen störenden und erhaltenden Kräfte werden jene mit mehr oder weniger grosser Amplitude um ihren Gleichgewichtspunkt schwingen und ein und dieselbe Phase wird nicht immer ganz genau auf denselben Punkt der Bahn wiederkehren; man wird also eine unbegrenzte Zahl von Wellenlängen (λ) haben; allein die Werthe von λ sind durch zwei feste Grenzen bestimmt. Wenn diese Grenzen einander sehr nahe liegen, so giebt es einen fast** linearen Streifen, sind sie mehr entfernt, so geht der Streifen über in ein mehr oder weniger breites leuchtendes Band, und hierbei können zwei Fälle eintreten: 1. Die Phasenstellungen sind gleichmässig innerhalb der beiden Grenzen vertheilt; in diesem Falle ist der Streifen oder das Band in allen seinen Theilen gleich hell; 2. die Phasen werden weniger zahlreich in dem Maasse, wie sie sich von ihrer mittleren Gleichgewichtsstellung entfernen. Dies kann daher rühren, dass die Störungen nicht für alle Moleküle, welche an der Production des unserem Auge sichtbaren Streifens betheiligt sind, die gleiche Intensität, und besonders, dass die Oscillationen der Phasenstellungen selbst *Maxima* und *Minima* der *Amplituden* haben, so dass die Wahrscheinlichkeit, der Ort für eine grosse Zahl

* Ich bin der Ansicht, dass auch eine sehr einfache Beziehung (vielleicht mitunter Gleichheit) zwischen der Zahl der Elementargruppen, die *in einem Streifen* der zweiten Ordnung enthalten sind, und der Zahl dieser Streifen zweiter Ordnung, welche in einem Spectrum dritter Ordnung vorkommen, existiren muss. Dies, verbunden mit dem Gesetze der Harmonien, gestattet, ein vollständiges Spectrum zu construiren, wenn nur die Zeichnung einer einzigen seiner Linien zweiter Ordnung, ja vielleicht nur einer einzigen elementaren Gruppe gegeben ist.

** Man kann sagen, dass streng genommen monochromatisches Licht nicht existirt, weil die Streifen stets eine gewisse Breite im Spectrum einnehmen.

von Phasen zu sein, vom mittleren Gleichgewichtspunkte aus nach den Grenzen der Oscillationen hin abnimmt: in diesem Falle ist das Band oder der Streifen „neblig", mit einem Maximum von Helligkeit in der Mitte und nach den beiden Rändern hin an Licht abnehmend. *

Wenn die störenden Ursachen eine grosse Energie erlangen, so werden die Bänder breiter und breiter, bedecken einander und man hat ein continuirliches Spectrum. Bei festen und flüssigen Körpern müssen in Folge der Annäherung der Moleküle und ihrer geringen Unabhängigkeit beträchtliche störende Ursachen existiren; daher sind ihre Spectren auch continuirlich.

Ich habe erwähnt, dass die Nebulosität der Streifen von der Entfernung der Grenzen abhängt, zwischen welchen die Phasen auf den Bahnen ihre Stellungen ändern können, und dass die Ursache, welche die Spectren der festen und flüssigen Körper continuirlich macht, in der Annäherung und der geringen Freiheit der Moleküle zu suchen ist. Daraus folgt, dass wenn man ein leuchtendes Gas comprimirt, die störenden Ursachen vermehrt, und deshalb die Streifen breiter werden. In der That hat man beobachtet, dass die feinen Wasserstofflinien, welche man mittels einer Geisler'schen Röhre beobachtet, deutlich breiter und nebliger werden, wenn man den Druck vermehrt. Frankland hat gezeigt, dass unter einem starken Druck die Spectren der Gase continuirlich werden. (*C.-Bl. 1870, 208.*)

10) Die Gesammtheit der durch die Rotation des Moleküls, durch den ersten elliptischen Umlauf desselben und durch die Bewegung dieser Ellipse erzeugten Streifen bilden ein Ganzes, dessen einzelne Theile keine harmonischen Beziehungen zu einander zu haben brauchen, da ihre Ursachen von einander unabhängig sind. Das Princip der Harmonien ** kann nur dazu dienen, die reine und einfache Wiederholung eines schon constituirten Spectrums zu erklären; aber es ist nicht ausschliesslich auf Spectren dritten Grades anwendbar, denn das würde heissen, dass eine der erwähnten drei Bewegungen nicht unabhängig von den beiden anderen harmonische Klänge hervorbringen könnte, und dass, wenn sie z. B. ihre Geschwindigkeit verdoppelte, auch die übrigen gezwungen wären, die ihrigen zu verdoppeln; jede der drei Bewegungen muss vielmehr ihre harmonischen Klänge selbständig erzeugen, nur ist es wahrscheinlich, dass im Allgemeinen die zur Wirkung kommenden Kräfte, wenn sie hinreichend gross werden, um neue harmonische Klänge zu erzeugen, zugleich auf alle Bewegungen des Moleküls wirken, und dass der grösste Theil der beobachteten harmonischen Klänge von der Wiederholung eines Spectrums dritten Grades herrührt.

11) Wenn ein Spectrum theilweise oder ganz in seine höheren harmonischen Klänge übergeht, so müssen die absoluten Abstände, welche zwischen seinen verschiedenen Theilen bestehen, kleiner werden, und zwar in dem Verhältniss der Ordnungszahlen der Klänge.

12) Die Zahl der harmonischen Klänge in einem Spectrum scheint im Allgemeinen ziemlich gering zu sein; das gleiche gilt von der Ordnungszahl derselben

* Neuerlich erklärt Lippich (*Pogg. Ann. CXXXIX. 465*) die „Breite der Spectrallinie" aus der Aenderung, welche die Wellenlänge durch die fortschreitende Bewegung der Gasmoleküle erleiden muss. Wir werden darüber in einer der nächsten Nummern berichten. D. R.

** *Harmoniques, sons harmoniques*, d. i. harmonische Töne (besser „Klänge", Helmholtz), welche z. B. bei Blaseinstrumenten (offene Labialpfeife, Flöte, Waldhorn etc.) durch verstärktes Anblasen entstehen und deren Schwingungszahlen, wie bekannt, im Verhältnisse der natürlichen Zahlen zunehmen. In obiger Anwendung auf die Lichtschwingungen würde somit *Harmoniques* „harmonische Lichttöne" oder „Lichtklänge" bedeuten, je nachdem es sich um die Reproduction einer (monochromatischen) Linie oder eines Complexes von Linien (eines Spectrums zweiten oder dritten Grades) handelt. Da es der Verf. in dem Folgenden bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne anwendet, so werden wir es demgemäss bald durch „harmonische Töne," bald durch „harmonische Klänge" wiedergeben. D. Red.

Ich habe in einem und demselben Spectrum gleichzeitig drei harmonische Klänge beobachtet, und der höchste, welcher noch gemessen werden konnte, war der elfte des Grundklanges. Uebrigens konnte letzterer recht wohl selbst der harmonische Klang eines anderen mit noch geringerer Schwingungszahl sein.

13) Zur Synthese des vollständigen Spectrums habe ich nur eine Art von Wellen herbeigezogen, nämlich diejenigen, deren Axe parallel der Kraftrichtung ist, welche das Molekül mit seinem augenblicklichen Bewegungsmittelpunkte verbindet. In der That sind es wahrscheinlich diese Wellen, welche das Meiste zur Hervorbringung des sichtbaren Lichtes beitragen; es existiren aber noch andere Wellen, welche ebenfalls transversal sind und um den Gesichtssinn zu afficiren nur die passende Länge und Amplitude zu haben brauchen. Um diese zu erhalten, beziehen wir die Epoche ihrer Emission nicht mehr auf den Durchgang der Ungleichmässigkeiten des Moleküls durch einen heliocentrischen Meridian, welcher selbst seine Stellung im Raume ändert, sondern auf eine feste Richtung, nämlich auf die Gesichtslinie des Beobachters. Wie für die erste Art von Wellen, so müssen wir auch für diese drei Bewegungen des Moleküls in Betracht ziehen:

a. Wenn die Rotationsbewegung des Moleküls gleichförmig ist, wird die Dauer des Sterntages constant sein, und wir haben in der Richtung der Gesichtslinie eine Aufeinanderfolge von Wellenemissionen, welche die charakteristischen Gruppen des Spectrums und deren harmonische Klänge erzeugt: da die Geschwindigkeiten der Ungleichmässigkeiten des Moleküls für beide Arten von Wellen vergleichbar sind, so ist es sehr möglich, dass die Vibrationen dieser zweiten Art sichtbar sind, aber sie werden im Spectrum nicht als schattirte Streifen auftreten können, sondern nur als einfache charakteristische Liniengruppen erscheinen, denen die Fähigkeit innewohnt, sich harmonisch zu wiederholen. b. Die Bewegung des Moleküls auf der ersten Ellipse bringt eine Welle hervor, deren Länge λ proportional der Umlaufszeit ist. Diese einzige Welle kann sich harmonisch wiederholen: das ausgesandte Licht wird ohne Zweifel unsichtbar sein wegen der grossen Wellenlänge, und man muss wahrscheinlich sehr hoch in die Reihe der harmonischen Klänge hinaufsteigen, damit dieselben sichtbar werden. c. Die zweite Ellipse bringt ebenfalls eine Welle von grosser Länge hervor.

14. Ich führe nun einige numerische Beziehungen auf, welche ich zwischen den Werthen von λ für die Linien eines und desselben Spectrums und zwischen den Spectren von Körpern aus derselben chemischen Familie aufgefunden habe. Meine Messungen sind noch nicht vollendet und mehrere der Werthe nur approximativ; indess sind sie hinreichend genau, um zur Verification der Theorie zu dienen.

15) *Spectrum des Chlorkaliums*, zuerst durch die Flamme eines Bunsen'schen Brenners. Werth der Hauptlinien in Millionstel Millimetern:

		Differenz
Mittel der zwei rothen Linien	768,0	
		187,5
„ der Gruppe der drei gelben Linien	580,5	
		46,6
„ des ersten grünen Streifens	533,9	
		23,2
„ „ zweiten „ „	510,7	
		16,1
„ „ dritten „ „ ungefähr	494,6	
Linie von THALÉN beobachtet, aber von mir nicht wahrgenommen		11,9
wegen zu heller Beleuchtung des Grundes	482,7	
		77,7
Violette Linie (Mittel)	405,0	

Ein geometrisches Verhältniss existirt (annähernd) zwischen den Zahlen 11,9, 16,1 und 23,2; es wäre genau, für 11,2 statt 11,9, eine Differenz, die unbedeutend erscheint, wenn man die geringe Schärfe der Streifen erwägt. Man sieht, dass die fünf Gruppen in Gelb und Grün ein Spectrum zweiten Grades bilden, dessen Elementargruppen einander in dem Maasse näher rücken und an Intensität verlieren, als sie sich dem violetten Ende nähern. *Die Rotationsbewegung des Kaliummoleküls erfolgt also in demselben Sinne, wie der Umlauf der ersten Ellipse.*

16) *Spectrum des Rubidiums* (Bunsen'scher Brenner); Hauptlinien:

			Mittel	Differenz
Erste rothe Linie, ungefähr	790,9		785,1	
Hauptlinie in Roth	779,0			
				167,3
Mittel einer Gruppe von vier Linien, unter denen eine Hauptlinie u. zwei sehr schwache			617,8	
				49,2
Gelbgrüne Linie	572,2	7,2	568,6	
„ „	565,0			
				29,0
Grüne Linie	542,9	6,5	539,6	
„ „	536,4			
				16,9
„ „	525,8	6,1	522,7	
„ „	519,7			
				9,7
„ „	515,7	5,5	513,0	
„ „	510,2			
				92,0
Violette Linie	421,7		421,0	
„ „	420,3			

Die Zahlen 9,7, 16,9, 29,0 und 49,2 * bilden eine geometrische Progression; wie bei dem Kalium erfolgt die Rotationsbewegung in demselben Sinne, wie der Umlauf auf der ersten Ellipse. Die beträchtliche Entfernung zweier Linien, welche eine Elementargruppe des Rubidiumspectrums bilden, gestattete einen Punkt der Theorie zu bestätigen: diese Linien nähern sich nämlich in dem Maasse, als die Gruppen im Spectrum zweiter Ordnung weiter fortschreiten. Dies muss sein, weil wenn das Molekül sich vom Perihel entfernt, die Dauer seines Tages abnimmt, und diese Dauer regelt die Entfernung der Linien einer Gruppe.

(Fortsetzung folgt in No. 24.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das schwefelsaure Amarin; von PAUL GROTH. Nach LAURENT erhält man das schwefelsaure Amarin durch directe Vereinigung als krystallinisches Salz, von dem dieser Chemiker vermuthete, dass es das saure Salz sei. *(C.-Bl. 1845. 829.)* Verf. konnte durch die Analyse eines zur krystallographischen Untersuchung von RUMPF erhaltenen Salzes nachweisen, dass es nicht das saure Salz, sondern das normale Salz sei von der Formel $2\,(C_{21}H_{18}N_2)SO_4 + 7$ aq. (gef. 4,35 — 4,37 S und 8,70 H_2O; ber. 4,23 S, 8,32 H_2O. Es ist von mittlerer Löslichkeit im Wasser, giebt sein Krystallwasser bei 100 — 110° ab, bleibt bis 150° unverändert, verliert aber seine Löslichkeit dadurch fast vollständig. Die Krystalle gehören dem monoklinoedrischen Systeme an. *(Ann. Chem. Pharm. CLII. 122.)*

Derivate des Propans; von C. SCHORLEMMER. Durch Einwirken von Chlor auf Propan entsteht hauptsächlich Propylendichlorid und in geringer Menge normales Propylchlorid, sowie chlorreichere Substitutionsproducte, die zwischen 100 und 200° sieden. Letztere erhält man in grosser Menge, wenn man in den über 80° siedenden Antheil Chlor im directen Sonnenlichte einleitet. Durch fractionirte Destillation konnte daraus kein Körper von constantem Siedep. erhalten werden; die Hauptfraction, die zwischen 150 und 160° überging, bestand hauptsächlich aus Trichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3$ (gef. 73,34, ber. 72,20 Cl), welches bekanntlich beim Erhitzen mit Aetzkali in Chlorwasserstoff und sogenannten Zweifach-Chlorwasserstoff-Glycidäther, $C_3H_4Cl_2$ (bei 100° siedend), zerfällt, der sich seinerseits direct mit Brom zu der bei 220° siedenden Verbindung $C_3H_4Cl_2Br_2$ verbindet. Diese Reactionen konnten an der oben erwähnten, zwischen 150 und 160° siedenden Fraction verificirt werden. Durch Einwirken von Kali erhielt man zuerst Glycidäther, und durch diesen aus Brom das erwähnte Bromadditionsproduct (gef. 26,3 Cl, 58,2 Br; ber. 26,20 Cl, 59,04 Br).

Es ist hiernach erwiesen, dass das dritte Substitutionsproduct des Propans aus Trichlorhydrin besteht. Dasselbe zeigt demnach ein von dem Aethan sehr verschiedenes Verhalten; denn während es in dem Trichlorhydrin einen Körper von der wahrscheinlichen Constitution CH_2Cl — $CHCl$ — CH_2Cl giebt, liefert das Aethan die Verbindung CH_3 — CCl_3. Ferner sind die Substitutionsproducte des primären Propylchlorids identisch mit denen des secundären. Verf. bemerkt ferner, dass die Substitutionsproducte des primären Propylchlorids mit denen des secundären übereinstimmen; denn

* Es ist nicht gewiss, ob die Zahl 49,2 mit in die Progression gehört. Die Gruppe der vier Linien kann nicht mit den doppellinigen Gruppen correspondiren, welche zu ihrer Rechten liegen; es liegt hier ohne Zweifel eine Uebereinanderlagerung zweier Gruppen vor.

wie LINNEMANN *(C.-Bl. 1865. 1018 u. 1866. 619)* angiebt, entsteht durch Einleiten von Chlor in Isopropyljodid erst das secundäre Chlorid, dann wahrscheinlich Propylendichlorid und zuletzt Trichlorhydrin.

Von den höheren Chlorsubstitutionsproducten des Chlorpropans wurde noch das Tetra- und das Hexachlorpropan isolirt. Die Flüssigkeit, aus der das Trichlorhydrin abgeschieden war, wurde noch mehrere Tage lang mit Chlor im Sonnenlichte behandelt und dann destillirt. Die zwischen 200 und 205° siedende Fraction erstarrte in der Vorlage zu einer weissen krystallinischen Masse, welche mit einem öligen Chlorid durchtränkt war, von dem sie durch Pressen zwischen Fliesspapier befreit wurde. Sie hatte die Zusammensetzung des *Tetrachlorpropans*, $\Theta_3H_4Cl_4$ (gef. 78,02 u. 78,24; ber. 78,01 Cl); kleine Nadeln, von denen meistens 4 oder 8 zu einem regelmässigen Sternchen vereinigt sind, stark nach Kampher riechend, an der Luft sich ziemlich schnell verflüchtigend, im Probirröhrchen schmelzend und ausserordentlich rasch sublimirend; Schmelzpunkt 177 — 180° (erstarrt wieder bei 176 — 175°). — Auf eine andere, zwischen 205 und 250° siedende Fraction wirkt Chlor selbst im stärksten Sonnenlichte und bei Gegenwart von Jod nur sehr langsam ein; auch Behandlung mit Kaliumchlorat und rauchender Salzsäure verändert den Körper wenig: die Destillation begann nun erst bei 220°. Die Analyse des bei 245 — 250° siedenden Antheils ergab *Hexachlorpropan*, $\Theta_3H_2Cl_6$ gef. 85,04; ber. 84,86 Cl). Schwere farblose, nach Kampher riechende Flüssigkeit, ohne Zersetzung bei 250° siedend.

Hiernach gewinnt es den Anschein, als ob sich im Propan nicht mehr als 6 At. Wasserstoff direct durch Chlor ersetzen liessen, eine Beobachtung, die dadurch an Interesse gewinnt, dass im Hexylwasserstoffe aus Steinöl ebenfalls nicht mehr als 6 At Wasserstoff durch Chlor ersetzbar sind. PELOUZE und CAHOURS geben an, dass sie als letztes Substitutionsproduct die Verbindung $\Theta_6H_8Cl_6$ erhalten haben *(C.-Bl. 1862. 764)*. Verf. hat diesen Versuch wiederholt und jene Angaben bestätigt. Das von ihm erhaltene Substitutionsproduct enthielt 72,8 Cl, während die Formel $\Theta_6H_8Cl_6$ 72,7 Cl verlangt. *(Ann. Chem. Pharm. CLII. 159.)*

Wasserfreies salicyligsaures und salicylsaures Natron bereitet man nach PERKIN wie folgt: Man giesst alkoholische Lösungen von Salicylhydrür und von Natrium in äquivalenten Mengen heiss zusammen, worauf Sieden eintritt und goldgelbe Blätter des Salzes sich ausscheiden. Man filtrirt, wäscht mit Alkohol, presst zwischen Fliesspapier ab und trocknet im Ofen. Die Krystalle sind von schöner schlüsselblumengelber Farbe und völlig rein. Ihre Bildung geschah nach der Gleichung:

$$\Theta_2H_5,Na\}\Theta + \Theta\Theta H,\Theta_6H_4,H\}\Theta = \Theta\Theta H,\Theta_6H_4Na\}\Theta + \Theta_2H_5,H\}\Theta$$

Wenn man die Salicylsäure auf ähnliche Art behandelt, so erhält man schöne, weisse Nadeln von der Zusammensetzung $\Theta_7H_4Na_2\Theta_3$, also eine Salicylsäureverbindung, in welcher sowohl der alkoholische als der basische Wasserstoff durch Natrium vertreten sind. Das Salz ist zerfliesslich und reagirt stark alkalisch. Seine Bildung geschieht nach folgendem Schema: $\Theta\Theta H,\Theta,\Theta_6H_4,H\}\Theta + 2(\Theta_2H_5,Na\}\Theta) = \Theta\Theta Na\Theta,\Theta_6H_4,Na\}\Theta + 2(\Theta_2H_5,H\}\Theta)$.

Die entsprechende Kaliumverbindung ist in Alkohol zu leicht löslich, als dass man sie mit gleicher Leichtigkeit gewinnen könnte.

Beim Uebergiessen von Salicin mit Natriumalkohol löst sich jenes beim Umrühren auf; aber bald scheidet sich ein krystallinisches Pulver ab, worauf die ganze Flüssigkeit teigartig erstarrt Mit Alkohol gewaschen und getrocknet stellt die Verbindung eine weisse zerreibliche Masse dar, von der Zusammensetzung $\Theta_{13}H_7Na\Theta_7$. Mit Gallussäure liess sich bei ähnlicher Behandlung kein Salz von bestimmter Zusammensetzung erhalten *(Chem. News XVIII, 110.)*

Zur Darstellung von Stickstoff in grösseren Mengen, nach F. C. CALVERT, mengt man eine Lösung von Chlorkalk mit trockenem schwefelsauren Ammoniak. Der Stickstoff entwickelt sich schon in der Kälte; um die Reaction zu vollenden, muss man gegen das Ende hin erwärmen. Der Verf. wendete 200 C.-C. einer Chlorkalklösung (die 5,14 unterchlorige Säure enthielt) und 1,146 schwefelsaures Ammoniak an. Aus diesem Gemenge erhielt er im Laufe einer Stunde 192 C.-C. Stickstoff; die theoretische Menge wäre 194 C.-C. — Hierbei bemerkt der Verf., dass alle stickstoffhaltigen thierischen Substanzen, wie Albumin, Fibrin, Gelatin, Seide, Federn, eine reichliche Entwickelung von Stickstoff und Kohlensäure geben, wenn man sie mit einer kalten, besser noch mit einer warmen Lösung von unterchlorigsaurem Kalke behandelt. *(Compt. rend. LXIX. 706.)*

Neues Schiess- und Sprengpulver. Vom **Dualin** C. DITTMAR's in Charlottenburg giebt *(Amer. Artiz. 1870, 90)*, wahrscheinlich nach dem amerikanischen Patente, eine Beschreibung nach den Angaben des Erfinders. Darnach ist dieses Sprengmittel ein gelblich braunes Pulver vom Ansehen des virginischen Rauchtabaks, verbrennt an offener Luft ohne Explosion, explodirt aber im geschlossenen Raume. Gegen Stoss ist es nicht empfindlich. Es zersetzt sich nicht von selbst, bäckt nicht zusammen, lässt sich rasch in Patronen füllen und sich ebenso gut an warmen wie an kalten, an trockenen wie an feuchten Orten aufbewahren. Es entwickelt eine 4 — 10mal so grosse Wirkung, wie gewöhnliches Pulver, und eine grössere als Dynamit. Das Dualin besteht aus Cellulose, Nitrocellulose, Nitrostärke, Nitromannit und Nitroglycerin in verschiedenen Verhältnissen, je nach der Stärke. Die Cellulose wird aus dem Sägemehle weichen Holzes (Fichte, Pappel)

durch Behandeln mit verdünnten Säuren und nachheriges Kochen mit Sodalösung dargestellt und nach vollständigem Trocknen 1) mit Salpeter und Nitroglycerin gemischt; oder 2) durch Behandeln mit Salpetersäure von 48° B und Schwefelsäure von 66° B in Nitrocellulose übergeführt und dann mit Nitroglycerin vermischt; oder 3) die trockene Cellulose wird mit wasserfreiem Glycerin zu einem dicken Breie angerührt und unter sorgfältigem Umrühren und Kühlhalten mit der 8—10fachen Menge der genannten Salpeter-Schwefelsäure gemischt, wiederholt mit Wasser gewaschen, 1—2 Stunden mit verdünnter Sodalösung umgerührt, dann wieder mit Wasser gewaschen und durch Erwärmen mit heissem Wasser und Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und Chlorcalcium wasserfrei gemacht. Das Product wird darauf mit der nach 1, 2 oder 4 behandelten Masse zu einem trockenen Pulver verarbeitet, von welchem der als Patronenfüllung verwendbare Staub abgesiebt wird. 4) Die Cellulose wird verkohlt, fein gepulvert, in concentrirter Salpeterlösung gekocht, nach Zusatz von Soda rasch getrocknet und mit Nitroglycerin oder nach 1, 2 oder 3 dargestelltem Dualin vermischt. 5) Stärkmehl wird getrocknet, bis es gelblich braun geworden ist, fein gepulvert und mit wasserfreiem Nitroglycerin gemischt, wie die Cellulose unter 3 nitrirt, und das wasserfreie Product gesiebt, mit getrocknetem gepulverten Stärkmehl, das mit Salpeterlösung behandelt war, oder mit, wie angegeben, präparirter Cellulose vermischt; oder die getrocknete Stärke wird mit gepulverter Cellulose oder mit dem nach 3 erhaltenen Dualinstaube gemischt und dann nitrirt. 6) Mannit wird mit wasserfreiem Glycerin gemischt und mit den anderen Bestandtheilen des Dualins verbunden. *(D. Ind.-Ztg. 1870, 115.)*

Das von W. und E. Fehleisen in Steiermark erfundene Schiess- und Sprengpulver besteht aus 9 Th. Sägespänen, 3—5 Th. Holzkohlenpulver, 45 Th. Salpeter und 1 Th. rothem Blutlaugensalz. Die Sägespäne, welche aus harzfreiem Holze hergestellt, oder vom Harze befreit werden müssen, werden durch ein feines Sieb geschlagen und dann mit der fein gepulverten Kohle von leichtem Holze und dem gepulverten Salpeter vermischt. Die Masse wird dann mit ungefähr 1 Liter Wasser pro Centner befeuchtet, innig gemischt, und darauf wird mit Wasser, oder wenn ein rasch trocknendes Pulver erhalten werden soll, mit einer schwachen Ferridcyankaliumlösung befeuchtet, und endlich wie gewöhnliches Pulver behandelt, gekörnt und getrocknet. *(Elsner's chem. techn Mitth. 1869; Polyt. C.-Bl. 1870, 485.)*

Umwandlung der Gährugsbuttersäure in normalen primären Butylalkohol und in gewöhnlichen Gährungsbutylalkohol; von Ed. Linnemann. Nach dem Bekanntwerden der Darstellung des normalen primären Butylalkohols aus Buttersäure durch Ad. Lieben und A. Rossi *(C.-Bl. 1869. 967)* theilt der Verf. mit, dass er ebenfalls bereits früher diesen Alkohol aus Gährungsbuttersäure ganz in der Weise, wie früher normalen primären Propylalkohol aus Propionsäure *(C.-Bl. 1869, 891)* erhalten und untersucht habe, dass er ferner in Gemeinschaft mit V. v. Zotta im Laufe des Monats Juli vorigen Jahres aus Gährungsbuttersäure gewöhnlichen Gährungsbutylalkohol dargestellt, sowie früher aus Propionsäure Isopropylalkohol erhalten habe, und dass er die näheren Einzelheiten erst später in Gemeinschaft der mit der Isobuttersäure zu erzielenden Resultate als Fortsetzung seiner Untersuchung: „Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern" veröffentlichen werde. *(Ann. Chem. Pharm. CLII. 127.)*

Wirkung des Sonnenlichtes auf Schwefelkohlenstoff; von O. Loew. Reiner Schwefelkohlenstoff färbt sich im Sonnenlichte binnen kurzer Zeit gelblich und scheidet nach und nach einen braunen Körper ab, welcher die Wände der zugeschmolzenen Röhren überzieht, und so (nach einigen Monaten) der weiteren Einwirkung des Lichtes Grenzen setzt. Zusatz von Wasser beseitigt diesen Uebelstand; das Wasser enthält dann aber eine geringe Menge Ameisensäure, wie durch ihre Wirkung auf Silber- und Quecksilbersalze erkannt wurde: $ӨS_2 + 2H_2Ө = ӨH_2Ө_2 + H_2S + S$. Der in der Flüssigkeit enthaltene Körper ist das vom Verf. *(C.-Bl. 1865, 941)* entdeckte Kohlensesquisulphid. Beim Erhitzen zerlegt es sich in seine Elemente. Es löst sich nicht in Alkohol, in Aether und in Schwefelkohlenstoff, kochende Kalilauge löst es unter Zersetzung. — Das Kaliumsalz des Schwefelkohlenstoffes zersetzt sich selbst bei langer Einwirkung des Lichtes nicht; durch Natriumamalgam wird es aber in concentrirter Lösung theilweise reducirt. — In zahlreichen, vielfach modificirten Versuchen konnte eine ähnliche Reduction der Kohlensäure im Sonnenlichte nicht wahrgenommen werden. *(Sill. Journ. [2.] XLVI. 363.)*

Berichtigung: In No. 21 sind alle Seitenzahlen um 2 zu niedrig; statt 319—334 l. also: 321—336.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 24. Chemisches Central-Blatt. 15. Juni 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

* Boisbaudran, Lecoq de, Bemerkungen zu den Stickstoffspectren. *(C. r. LXX. 1090.)* — Fizeau, Die Verschiebung der Spectrallinien durch Bewegung des leuchtenden Körpers oder des Beobachters *(a. a. O. 1062.)* — Frankland, E. und J. Norman Lockyer, Untersuchungen über die Spectren von Gasen in Bezug auf die physikalische Constitution der Sonne, der Sterne und der Nebelflecke. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 79.)* — * Sorby, H. C., Einige merkwürdige Spectren der Verbindungen des Zirkons mit den Uranoxyden *(a. a. O. 197.)* — * Dewar, James, Ueber das Atomvolumen fester Substanzen. *(Phil. Mag.* [4.] *XXXIX. 339.)* — Heath, J. M., Ueber die Theorie der Temperaturveränderung in Gasen durch Aenderung der Dichte und des Drucks *(a. a. O. 347.)* — * Silliman, B. und H. Wurtz, Die Temperatur der Flammen in Beziehung zur Zusammensetzung des verbrennenden Gases (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas, Aethylen) und zum Leuchtvermögen. *(Sill. J.* [2.] *XLIX. 339.)* — * Watts, W. M., Temperatur und Erhitzungsvermögen der Flammen, kritische Bemerkungen zu der Abhandlung von Silliman und Wurtz. *(Phil. Mag.* [4] *XXXIX. 337.)* — Loew, O., Bildung von Ozon bei schneller Verbrennung. *(Sill. J.* [2.] *XLIX. 369; C.-Bl. 1870. 113.)* — Narcan und Bellati haben unter der Leitung von Fr. Rossetti die *Temperatur des Maximums der Dichtigkeit und den Gefrierpunkt von Gemischen von Alkohol und Wasser* bestimmt und gefunden:

Alkohol in 100 Grm. Lösung	Temperatur der grössten Dichtigkeit	Gefrierpunkt
0	4,12°	0°
5,85	3,17	— 2,63
7,80	1,82	— 3,54
9,75	— 0,19	— 4,45
14,62	— 8,48	— 7,47
19,50	—	—12,10

Während des Gefrierversuchs wurde die Flüssigkeit in steter Bewegung erhalten. Hieraus folgt: die Zahl der Temperaturgrade, bei welcher die Alkohollösung gefriert, ist direct proportional dem Gehalte der Lösung an Alkohol, wenn sie weniger als 10 p. c. enthält; die Temperaturerniedrigung beträgt dann 0,45° für jedes Grm. Alkohol in 100 Grm. Mischung. Enthält die Mischung über 10 p. c. Alkohol, so sinkt der Gefrierpunkt schneller als das Gewicht des gelösten Alkohols. Die Temperatur des Maximums der grössten Dichtigkeit weicht bei weniger als 2 p.c. nur wenig von der des Wassers ab. In Mischungen mit mehr als 2 p. c. ist das Verhältniss zwischen der Temperatur der grössten Dichtigkeit unter 4° und der Menge des gelösten Alkohols nicht constant, sondern es nimmt fortwährend zu. (Dasselbe ist der Fall bei Salzlösungen, nur nicht in dem Grade.) Die Curve

der Maxima ist eine Parabel, $y = -0,295x + 0,076x^2$, deren Ordinaten die Abnahme des Temperaturmaximums und die Abscissen den Gehalt der Mischung an Alkohol bezeichnen. Bei der 14,4proc. Lösung fällt der Gefrierpunkt mit der Maximaltemperatur (—7,35°) zusammen. *(C. r. LXX. 1092.)* — O. Loew hat verdünnte Schwefelsäure, Lösungen von Sulphaten und Sulphiten und wässrige schweflige Säure in zugeschmolzenen Glasröhren im Sommer dem *Sonnenlichte* ausgesetzt. Nur die *schweflige Säure* erlitt eine Veränderung; sie blieb 2 Mon. lang klar und trübte sich dann unter Abscheidung von Schwefel; der Sauerstoff war nicht frei geworden, sondern ein anderer Theil der schwefligen Säure in Schwefelsäure verwandelt. *(Sill. J. XLIX. [2] 368.)* — Als J. Wharton eine Legirung von 3 Thl. Nickel und 1 Thl. Kupfer hellweissglühend in Wasser goss, erhielt er u. A. *Metallkugeln*, die im Inneren *theilweise mit Wasser gefüllt* waren. Die Bildung derselben erklärt sich Verf. in folgender Weise. Als das Metall in das Wasser gegossen wurde, befand es sich im Sieden, d. h. gab Gas (Kohlenoxyd) ab; in Berührung mit Wasser wurden die Metalltropfen mit einer festen oder teigigen Schicht überzogen, welche den Austritt des Gases erschwerte; bei weiterem Erkalten entstand dann ein partielles Vacuum im Innern der Tropfen und durch feine Löcher rückte Wasser nach. Dass das Wasser durch Löcher eindrang, ergiebt sich daraus, dass es durch Trocknen ausgetrieben werden konnte. *(Sill. J. [2.] XLIX. 367.)*

Friedel, C. und J. M. Crafts, Verbindungen des Siliciums mit Alkoholradicalen. *(Sill. J. [2.] XLIX. 307.)* — Bei der Einwirkung von *Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid* entsteht nicht blos Aetherschwefelsäurechlorid (Williamson, Purgold), sondern nach Henry E. Armstrong auch Isäthionsäurechlorid; die höher als das Aetherschwefelsäurechlorid siedenden Producte gaben beim Erhitzen mit Wasser auf 120° Isäthionsäure. Mit *Chlorkohlenstoff*, $\text{C}Cl_4$, giebt das Schwefelsäureanhydrid Chlorkohlenoxyd und Pyroschwefelsäurechlorid (Siedep. 141—145° bei 760 Mmtr.), das sich nur langsam mit Kalilauge zersetzt. *Chlorobenzol* und *Benzotrichlorid* entwickeln mit Schwefelsäureanhydrid schweflige Säure und Salzsäure und bilden Harze; das Harz aus Benzotrichlorid enthielt viel Benzoësäure. *Dichlorhydrin* wurde durch Schwefelsäureanhydrid gänzlich verkohlt. *Chloroform* giebt mit Schwefelsäurechlorid Kohlenoxyd, ein Gemenge von Schwefelsäureoxychlorid (aus Schwefelsäureanhydrid und Salzsäure) und Pyroschwefelsäurechlorid. *Hexachlorbenzol* wird von Schwefelsäurechlorid, selbst bei Gegenwart von Pyroschwefelsäurechlorid als Lösungsmittel, bei 200—250° nicht angegriffen. *Anderthalb-Chlorkohlenstoff*, C_2Cl_6, entwickelte mit Schwefelsäureanhydrid Kohlenoxychlorid und schweflige Säure, und gab neben Pyroschwefelsäurechlorid eine bei 100—140° siedende Flüssigkeit, welche Verf. für Trichloracetylchlorid zu halten geneigt ist; sie habe beim Abdampfen mit wässrigem Ammoniak lange prismatische Nadeln von trichloressigs. Ammoniak abgesetzt. *Schwefelkohlenstoff* und Schwefelsäureanhydrid geben Kohlenoxydsulphid, nach Eigenschaften und Analyse. Mit *Phosphorchlorür* setzt sich das Schwefelsäureanhydrid um in Phosphoroxychlorid und schweflige Säure; daneben bildete sich eine bei 120— über 170° siedende Flüssigkeit und in der Retorte blieb ein dicker, Phosphor, Chlor und Schwefel enthaltender Rückstand. Leitet man Dämpfe des *Pyroschwefelsäurechlorids*, $S_2O_5Cl_2$, durch ein schwach rothglühendes Rohr, so zerfällt das Chlorid in Chlor, schweflige Säure u. Schwefelsäureanhydrid; mit Phosphorchlorid zersetzt sich das Pyroschwefelsäurechlorid in schweflige Säure u. Phosphoroxychlorid. Das Pyroschwefelsäurechlorid, $O\left\{\begin{matrix}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{matrix}\right.$, betrachtet Verf. als Chlorid der Pyro-(Nordhäuser) Schwefelsäure, $O\left\{\begin{matrix}SO_2OH\\SO_2OH\end{matrix}\right.$. *(J. pr. Ch. [2.] I. 244; vergl. C.-Bl. 1870. 18.)* — E. Linnemann bestätigt zunächst die Angabe von Wurtz, dass *Butyljodür* (völlig rein, Siedep. 120°) mit trockenem essigsauren Silber den Essigäther des ursprünglichen *Gährungsbutylalkohols* giebt. Als aber Verf. daneben noch Eisessig anwandte, erhielt er bereits einen viel niedriger siedenden Aether und Alkohol, die ersten Antheile des bei 82—90° siedenden Alkohols erstarrten in einem Kältegemische und lösten sich in allen Verhältnissen in Wasser. Als endlich ein Gemenge des Jodürs und Eisessig auf frisch gefälltes ausgepresstes Silberoxyd tropfen gelassen wurde, entstand unter lebhafter Gasentwickelung fast ausschliesslich nur *Trimethylcarbinol* und dessen Essigsäureverbindung. Verf. wünscht diesen Gegenstand allein weiter verfolgen zu können. *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 130.)* — * Borodin, A., Ueber die Derivate einer *Isocaprinreihe*. Der Isocaprinalkohol, $C_{10}H_{22}O$ *(C.-Bl. 1865. 275)* gab bei der Oxydation mit Chromsäuremischung einen Aldehyd, $C_{10}H_{20}O$, und eine von der Caprinsäure verschiedene Säure, $C_{10}H_{20}O_2$. *(Bull. Pétersb. XIV. 535.)*

Kocht man *Senföl* mit *saurem schwefligsauren Kali* in ziemlich concentrirter Lösung, so verschwindet nach O. Böhler (und A. Strecker) das Senföl, und es scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, die aus Alkohol in farblosen perlglänzenden Blättchen erhalten werden, $C_4H_6NKS_2O_3$ (gef. 21,59 p. c C, 5,23 N, 30,25 S, 3,15 H, 18,08 K; ber. 22,01 C, 6,04 N, 29,55 S, 2,30 H, 17,81 K); die Verbindung zersetzt sich bei 90—100°. Das in gleicher Weise erhaltene Natronsalz krystallisirt nicht schön. Mit Blei- und Silbersalzen setzt sich das Kalisalz zu farblosen krystallinischen, sich schnell schwärzenden Verbindungen um. Beim

Kochen mit Kalilauge zersetzt sich die Verbindung zu Ammoniak, Allylamin, Schwefelwasserstoff und unterschwefliger Säure; beim Kochen mit Schwefelsäure in schweflige Säure, Knoblauchöl und einen schwefelreicheren Körper als dieses. *(Ann. Ch. Pharm., CLIV. 59.)*

Als LINNEMANN aus dem Invertzucker durch Behandeln mit Natriumamalgam Mannit erhalten hatte, nahm er an, dass sich der Wasserstoff nur zu dem linksdrehenden Zucker addire: $\Theta_6H_{12}\Theta_6 + H_2 = \Theta_6H_{14}\Theta_6$, wahrscheinlich blos deshalb, weil BERTHELOT den Mannit durch Gährung in linksdrehenden Zucker übergeführt hatte. J. DEWAR zeigt aber, dass [auch?] der *Traubenzucker in Mannit* übergeführt werden kann. Es wurden 20 Grm. Rohrzucker in 150 Grm. Wasser durch 2 Grm. Schwefelsäure bei 70° invertirt, die Lösung mit reinem kohlensauren Barium versetzt und das Filtrat mit 12 Grm. Natrium in Form eines schwachen Amalgams stehen gelassen, wobei sich kein Wasserstoff entwickelte, wenn das Quecksilber keine anderen Metalle enthielt; im entgegengesetzten Falle tritt Wasserstoffentwickelung und Bräunung ein. Nach einem Monate war kein Zucker mehr nachweisbar. Die Flüssigkeit wurde genau mit Schwefelsäure neutralisirt, verdampft, der grösste Theil des schwefelsauren Natriums durch Krystallisation entfernt und der Rückstand mit 70proc. Alkohol ausgekocht. Manchmal krystallisirte der Mannit erst, nachdem das Filtrat zum Syrup verdunstet war. Das Product drehte nicht. In keinem Falle war der Zucker vollständig in Mannit verwandelt; stets war eine gummiartige Substanz vorhanden, welche selbst bei monatelangem Stehen an der Luft nicht krystallisirte; Mannitan oder ein ähnlicher Körper mag eines der Producte gewesen sein. Traubenzucker aus Honig gab gleichfalls Mannit, vom Schmelzpunkte des gewöhnlichen Mannits. — Aus *Milchzucker*, der mit Schwefelsäure und darauf mit Natriumamalgam behandelt wurde, konnte kein *Dulcit* gewonnen werden, doch wurde die Reaction nicht genauer studirt. *(Phil. Mag.* [4.] *XXXIX. 345.)*

* DREHER, E. und R. OTTO, Quecksilberdiphenyl. *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 93;* vergl. *C.-Bl. 1870. 2 u. 20.)* — AD. WURTZ hat durch Schmelzen von kresylschwefliger Säure (aus 300 Grm. Toluol) mit einem Gemenge von Kali und Natron *festes Kresol* erhalten. Das durch Salzsäure abgeschiedene rohe Kresol (200 Grm.) siedete oberhalb 190°, die Hauptmenge ging bei 198—204° über, und diese setzte in niederer Temperatur eine feste Masse ab, die erst für sich, dann nach dem Benetzen mit Aether, abgepresst wurde. Das Product (gef. 77,36 p. c. Θ und 7,53 H, ber. 77,77 Θ und 7,40 H) war blendend weiss, roch stark phenolartig, schmolz bei 34,5° und bot die Erscheinung der Ueberschmelzung in hohem Grade dar; bei der Berührung von überschmolzenem Kresol mit einem Stückchen festen Kresols erstarrt die Flüssigkeit augenblicklich unter Wärmeentwickelung zu einer strahlig krystallinischen Masse. Dieses Kresol siedet bei 201,5—202° unter 758 Mmtr. Diese Erfahrungen stimmen mit denen von ENGELHARDT und LATSCHINOFF *(C.-Bl. 1869. 840)* über die Bildung isomerer Kresole überein. Auch bestätigt Verf. die von BARTH *(C.-Bl. 1869. 758)* bei diesem Verfahren beobachtete Bildung eine kleine Menge Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure. *(C. r. LXX. 1053.)*

Bei mehrstündigem Kochen von *neutralem schwefligsauren Kali* in conc. Lösung mit der äquivalenten Menge *Benzylchlorid*, $\Theta_6H_5.\Theta H_2Cl$ bis zum Verschwinden des Oels erhielt A. BOEHLER (und STRECKER) *benzylsulphosaures Kali*, $\Theta_6H_5.\Theta H_2\ S\Theta_3K + H_2\Theta$ (gef. im trockenen Salze 40,31 p. c. Θ, 3,60 H, 15,25 S, 18,13 K; ber. 40,00 Θ, 3,33 H, 15,24 S, 18,57 K; gef. 8. 7, ber. 7. 9 $H_2\Theta$). Es krystallisirt in farblosen, geraden rhombischen Säulen. Das Barytsalz, $\Theta_7H_7S\Theta_3\ Ba + H_2\Theta$ (gef. 7,08, ber. 7,00 $H_2\Theta$; gef. 28,83 p. c. Ba, ber. 28,60), aus dem Kalisalze und Chlorbarium dargestellt, bildet farblose blätterige, in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle; durch Digestion der mit Schwefelsäure aus dem Barytsalze abgeschiedenen Säure mit Bleioxydhydrat bis zur Sättigung entsteht das basische Salz, $\Theta_7H_7S\Theta_3Pb + PbH\Theta$ (gef. 2,55 p. c. $H_2\Theta$; ber. 2,23; gef. 52,70 Pb, ber. 52,41), ein sich beim Erkalten abscheidender, stark glänzender Niederschlag; die mit Kohlensäure behandelte Lösung lieferte das neutrale Bleisalz in glänzenden wasserfreien Blättern. Das Ammoniaksalz (aus dem Barytsalze und kohlensaurem Ammoniak) bildete farblose leicht lösliche Blätter. Das Kalksalz, mit $H_2\Theta$ (gef. 8,62, ber. 8,57 p. c. $H_2\Theta$; gef. 10,51, ber. 10,47 Ca), durch Kochen des Ammoniaksalzes mit Kalkmilch u. s. w. erhalten, bildet farblose, dem Barytsalze ähnliche Blätter. Das Silbersalz, farblose wasserfreie, sich leicht am Lichte schwärzende Schuppen (gef. 38,01, ber. 38,71 p. c. Ag.), wurde durch Digestion der Säure mit Silberoxyd erhalten. Das Kupfersalz, aus dem Silbersalze und Kupferchlorid dargestellt, krystallisirte schwer und wurde nicht rein erhalten. Die freie Säure durch Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalze abgeschieden, bildete einen Syrup, der im trockenen Vacuum farblose, äusserst hygroskopische Krystalle absetzte. Durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure wurde das Barytsalz in *nitrobenzylsulphosauren* Baryt, $\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta H_2S\Theta_3Ba + H_2\Theta$ verwandelt; krystallisirt aus Wasser in farblosen glänzenden Nadeln (gef. 5,8, ber. 5,9 p. c. $H_2\Theta$, gef. 23,98, ber. 24,08 Ba). Das basische Bleisalz wurde wie das entsprechende der Benzylsulphosäure erhalten, $\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta H_2S\Theta_3Pb + PbH\Theta$ (gf. 4,0, ber. 3,9 p. c. $H_2\Theta$; gf. 47,36, ber. 47,04 Pb), farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Das neutrale Bleisalz schied sich in

glänzenden Nadeln aus, als zu der heissen Lösung der Säure nur so wenig Bleioxydhydrat gesetzt wurde, dass die Flüssigkeit noch sauer reagirte; enthielt $1^1/_2$ H_2O (gef. 7,2, ber. 7,7 p. c. H_2O, gef. 31,98, ber. 32,39 Pb). *Monochlorbenzylsulphosaures* Kali wurde in farblosen Nadeln erhalten beim Kochen von *Chlorbenzylchlorid*, $C_6H_4Cl.CH_2Cl$, mit neutralem schwefligsauren Kali und Verdunsten des Filtrats. Das Barytsalz, $C_6H_4Cl.CH_2SO_3Ba + {}^1/_2H_2O$ (gef. 3,1, ber. 3,1 p. c. H_2O; gef. 13,03 Cl, 11,72 S, 24,74 Ba), ber. 12,95 Cl, 11,68 S, 25,00 Ba) farblose glänzende Krystalle. Das basische Bleisalz, $C_6H_4Cl.CH_2SO_3Pb + PbHO$ (gef. 3,65, ber. 4,02 p. c. H_2O; gef. 47,59, ber. 48,19 Pb), kleine silberglänzende Krystallschuppen. Das neutrale Bleisalz bildete farblose Krystallschuppen. *Chlorobenzol*, $C_6H_5.CHCl_2$ ging bei Kochen mit neutralem schwefligsauren Kali grösstentheils in Bittermandelöl über und es bildete sich nur eine sehr geringe Menge einer Sulphosäure. *(Ann. Ch. Pharm., CLIV. 50.)*

Nach Strecker wirkt Essigsäure bis 190° auf Bittermandelöl nicht ein, bei der Destillation von Bittermandelöl und Essigsäureanhydrid oder beim Erhitzen beider in zugeschmolzenen Röhren entstand ein schwer flüchtiges Oel (aber keine Zimmtsäure); Acetamid und Bittermandelöl geben *Benzylendiacetimid*, $C_6H_5.CH(NH.CO.CH_3)_2$, das von E. Roth näher untersucht wurde. Dasselbe bildet sich bei mehrstündigem Kochen gleicher Mengen der Bestandtheile; das noch vorhandene Bittermandelöl wird von dem krystallischen Producte durch Aether getrennt. Es krystallisirt aus Wasser in haarfeinen seidenglänzenden sehr voluminösen Nadeln, löst sich schwer in kaltem Wasser und in Aether, leicht in kochendem Wasser und in Weingeist, schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch (gef. 64,0 — 64,3 p. c. C, 6,9 — 7,5 H, 13, 4 und 13,9 N; ber. 64,08 C, 6,79 H, 13,59 N). Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure scheidet es Bittermandelöl ab; durch langes Kochen mit starker Kalilauge, sowie durch Natriumamalgm in concentrirter und alkalischer Lösung wird es nicht angegriffen. (Die ersten Mutterlaugen gaben mit Ammoniak einen geringen Niederschlag von den Eigenschaften des *Amarins.*) *Benzylendibutyrimid*, $C_{15}H_{22}N_2O_2$ (gef. 68,91 p. c. C u. 8,56 H, 68,3 C u. 8,4 H, 10,5 N; ber. 68,70 C, 8,39 H, 10,69 N), wurde von Strecker in derselben Weise aus Butyramid nnd Bittermandelöl dargestellt; weisse feine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heissem Wasser, leicht in Weingeist, ziemlich leicht im Aether. *Benzylendibenzimid*, $C_{21}H_{18}N_2O_2$ (gef. 76,9 p. c. C, 5,6 H, 8,7 N; ber. 76,37 C, 5,45 H, 8,48 N), von Roth in gleicher Weise aus Benzamid dargestellt, bildet lange seidenglänzende farblose Nadeln, löst sich nicht in siedendem Wasser, sehr wenig in Aether, ziemlich in kochendem Weingeist, in kaltem fast nicht, schmilzt bei 197°. Löst sich in verdünnter Salzsäure und scheidet bei gelindem Erwärmen Bittermandelöl ab. Benzylendiacetimid lässt sich ohne Veränderung bis auf 200° erhitzen, siedet in höherer Temp. unter Entwicklung krystallinisch erstarrender Dämpfe (Acetamid), giebt dann ein nicht erstarrendes Oel und oberhalb 360° wieder ein krystallinisches Produkt, welches ein Gemenge einer in Weingeist leicht löslichen Basis und von Lophin ist *(Ann. Ch. Pharm., CLIV. 72).* — Aehnliche Verbindungen hat A. Schuster aus dem *Anisaldehyd* erhalten Durch Erhitzen von 1 Mol. desselben mit 2 Mol *Acetamid* im Paraffinbade auf 120—180° entstand die Verbindung $C_{12}H_{16}N_2O_3$ (gef. im Mittel 61,04 p. c. C, 6,84 H, 10,89 N; ber. 61,01 C, 6,78 H, 11,86 N), weisse bei 180° schmelzende Nadelbüschel, unlöslich in Alkohol und in Aether, schwer löslich in heissem Wasser; die wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Anisaldehyd und 2 Mol. *Benzamid* gaben $C_{22}H_{20}N_2O_3$ (gef. im Mittel 73, 30 p. c. C, 6,09 H, 7,55 N; ber. 73,33 C, 5,56 H, 7,78 N) weisse glänzende, bei 192° schmelzende Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Weingeist. Beide Verbindungen werden durch Salzsäure unter Abscheidung des Anisaldehyds zerlegt, von kochenden Alkalien aber nicht angegriffen. *(a. a. O. 80).*

Um Bromäthylbenzol darzustellen, aus welchem Kekulé und Thorpe *(Ber. chem. Ges. II. 421.)* durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure die Fittig'sche Aethylbenzoësäure gewannen, liess T. E. Thorpe nach der Vorschrift von Fittig und König 1 Mol. Brom zu gut gekühltem Aethylbenzol tropfen und 2 Tage stehen. Die Anfangs sehr heftige Reaction lässt sehr nach, wenn die berechnete Menge Brom überschritten wird. Das Product wurde mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die Destillation begann bei etwa 145°; zwischen 150 und 160 ging ziemlich viel Styrol C_8H_8 über, eine noch grössere Menge Flüssigkeit bei 170—180°, die grösste Menge, *Aethylbenzolbromür*, C_8H_9Br (gef. 42,1, ber. 43,2 p. c. Br), bei 180—190°, dann stieg die Temperatur schnell und in der Retorte blieb ein fast festes Gemeng von Metastyrol und Styrolbromid. Während der Destillation entwich viel Bromwasserstoff. Das Destillat 180—190° begann bei 140° zu sieden und zerfiel, wenn nicht sehr schnell destillirt wurde, zu einem grossen Theil in Styrol und HBr; es brauchte im geschlossenen Rohre nur einige Minuten auf 200° erhitzt zu werden, um es vollständig in Metastyrol zu verwandeln. Im theilweisen Vacuum *(0,5 Mtr., 148—152°)* lässt es sich aber fast ohne Zersetzung destilliren. Es bildet dann eine schwere farblose Flüssigkeit von dem eigenthümlichen durchdringenden Geruche aller aromatischen Substanzen mit Substituten in der Seitengruppe, seine Dämpfe sind reizend, es giebt mit alkoholischem Kali oder Ammoniak sein Brom sehr leicht ab. Das Product ist $C_6H_5.C_2H_4Br$,

identisch mit dem Aethylbenzolbromür von BERTHELOT und verschieden von dem Bromäthylbenzol von FITTIG (BERTHELOT fand den Siedep. höher und wohl auch richtiger, zu 200—210°, wahrscheinlich weil er mit einer kleineren Menge arbeitete); da das vom Verf. verwendete Brom völlig frei von Jod war, so konnte der Unterschied im Resultate nur daran liegen, dass das von FITTIG verwendete Brom Jod enthielt; Brom, dem nur 0,5 p. c. Jod zugesetzt war, gab mit Aethylbenzol FITTIG's Bromäthylbenzol (Siedep. 203°; widerstand alkoholischer Kalilösung beim Kochen). Aehnliche Versuche mit gleichem Resultate wurden mit *Cymol* aus Kampher angestellt. Verf. erinnert hier an das verschiedene Verhalten des Chlors gegen Toluol in der Kälte oder bei Gegenwart von Jod. Bei 4stündigem Erhitzen mit etwa 4 Vol. alkoholischem Ammoniak verwandelt sich dieses Aethylbenzolbromür in *Styrolyl-Aethyläther*, $C_6H_5.C_2H_4—O—C_2H_5$. Derselbe scheidet sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser ab; farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, Siedep. 187°, Dichte bei 21,9° 0,9310, wenig löslich in Wasser, mit stark leuchtender Flamme brennend (gef. 79,79 p. c. C und 9,53 H, 79,98 C und 9,44 H; ber. 80,00 C und 9,36 H); bei mehrstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 120° zerfällt der Aether in Jodäthyl und das schon von BERTHELOT beschriebene Aethylbenzoljodür, C_6H_5,C_2H_4J (Siedep. 300—310°). Beim Erhitzen des Aethylbenzolbromürs mit mehr als 8 Theilen essigsaurem Kalium und Alkohol auf 100°, dann auf 120—130° bildete sich Essigäther (Siedep. 72—74°), Styrolyl-Aethyläther (Siedep. 185—186°, gef. 79,54 C und 9,33 H, 79,75 C und 9,30 H) und eine kleine Menge *Essigsäure-Styrolyläther*, $C_6H_5.C_2H_4—O—C_2H_3O$, eine bei 217—220° siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruche. Der Versuch aus dem Aethylbenzolbromür durch Einwirkung von Cyankalium u. s. w. Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure) darzustellen, in derselben Weise, wie sie FITTIG *(C.-Bl. 1869. 935)*, aus dem entsprechenden Aethylbenzolchlorür erhielt, gelang nicht, wiewohl er wiederholt genau nach FITTIG's Vorschrift ausgeführt wurde. Bei der Behandlung des Aethylbenzolbromürs in wasserfreiem Aether mit Natrium und Kohlensäure trat in der Kälte nicht die geringste Reaction ein; bei gelindem Erhitzen erfolgte eine heftige Reaction unter Bildung des schon von BERTHELOT erhaltenen Distyrols. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 123.)*

Gleiche Mol. *Zimmtsäure und neutrales schwefligsaures Kali* vereinigen sich nach C. VALET (und STRECKER) beim Kochen zu *Phenylsulphopropionsäure*, $C_9H_{10}SO_5$, deren saures Salz sich auf Zusatz von Essigsäure zu der Flüssigkeit krystallinisch abscheidet. Das saure Kalisalz, $C_9H_9KSO_5$ (gef. 40,47% C, 3,36 H, 14,10 K und 12,21S; br. 40,29 C, 3,35 H, 14,55 K und 11,93S) krystallisirt aus warmem Wasser in sternförmig vereinigten harten Nadeln, löst sich bei 15° in 25,9 Thl. Wasser, in heissem Wasser weit leichter, fast nicht in kaltem Weingeist, etwas mehr in heissem, lässt sich aus kochender verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unverändert umkrystallisiren. Das neutrale Salz, $C_9H_8K_2SO_5$ (im getrockneten Salze gef. 25,24, ber. 25,49p. c K.), durch Neutralisiren des sauren Salzes mit kohlens. Kali dargestellt, krystallisirt aus Wasser in farblosen durchsichtigen verwitternden Krystallen, löst sich in Weingeist; das neutrale Natronsalz, wie das ursprüngliche Kalisalz gewonnen, bildet leicht lösliche Warzen, löst sich nicht reichlich in heissem Weingeist, scheidet mit Essigsäure kein saures Salz ab. Das Kalksalz, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kalke erhalten, bildet leicht lösliche Blätter; entsteht beim Kochen des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Kalke (gef. 14,43, ber. 14,92 p. c. Ca); das gleichzeitig gebildete neutrale Kalisalz lässt sich durch kochenden Weingeist entfernen. Das Barytsalz, $C_9H_8Ba_2SO_5 + H_2O$, bildet in Wasser langsam, aber reichlich lösliche Krystallrinden. Das neutrale Ammoniaksalz (aus dem Kalksalze und kohlensaurem Ammoniak) zersetzt sich beim Verdunsten in das saure Salz, lange glänzende Nadeln. Beim Kochen des sauren Kalisalzes mit Bleioxydhydrat entsteht ein pflasterartiger, in der Kälte spröder Niederschlag, während hauptsächlich neutrales Kalisalz in Lösung bleibt; das neutrale Kalisalz giebt mit essigsaurem Blei erst auf Zusatz von Weingeist einen flockigen, aber noch kalihaltigen Niederschlag. Das Zinkkalisalz, $C_9H_8ZnKSO_5$ (gef. 10,83 p. c. Zn und 13,30 K, ber. 10,85 Zn und 13,04 K.) entsteht beim Kochen des sauren Kalisalzes mit Zink oder Zinkoxyd, warzenförmige Krystalle. Das Silbersalz, $C_9H_8Ag_2SO_5 + H_2O$ (gef 4,4, ber. 3,9 p. c. H_2O; gef. 48,46, ber. 48,67Ag) fällt als weisser krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu dem mit Ammoniak neutralisirten sauren Kalisalze, wird am Lichte etwas dunkler, löst sich in kochendem Wasser unter geringer Schwärzung und scheidet sich beim Erkalten wieder ab, löst sich leicht in Ammoniak. Das neutrale Kalisalz giebt mit Kupfervitriol keinen Niederschlag; beim Verdunsten setzen sich blaugrüne, undeutlich krystallinische Massen ab. Die aus dem pflasterartigen Bleiniederschlage durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bildet farblose, auch in Weingeist leicht lösliche Krystalle. Sie lässt sich mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ohne Veränderung kochen; bei Erhitzen mit conc. Schwefelsäure verkohlt sie unter Entwickelung von schwefliger Säure. In conc. Salpetersäure löst sie sich (oder das saure Kalisalz) unter schnell vorübergehender Röthung und unter Bildung einer Nitrosäure, deren Barytsalz schwer löslich ist. Beim Erwärmen mit conc. Kalilauge liefert sie zimmtsaures Kali; Bildung von Phenylmilchsäure, die sich erwarten liess, konnte nicht wahrgenommen werden. Durch chromsaures Kali und Schwefel-

säure wird sie nicht so leicht oxydirt, wie die Zimmtsäure; erst bei Anwendung einer grossen Menge ziemlich conc. Schwefelsäure entwickelt sie Kohlensäure und giebt ein in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Harz. Die Säure besitzt die Constitution $\begin{matrix} CH \left\{ \begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2.OH \end{matrix} \right. \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ | \\ CH \left\{ \begin{matrix} SO_2.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right. \end{matrix}$ und ist verschieden von der Phenylsulphopropionsäure $C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} C_6H_4\,SO_2\,OH \\ COOH \end{matrix} \right.$, welche sich bei der Behandlung der Phenylpropionsäure mit rauchender Schwefelsäure bilden dürfte. (*Ann. Ch. Pharm. CLIV. 62.*) — H. Bäsecke hat aus Natriumchlorsalicylwasserstoff *Chlorcumarin* dargestellt, wie Perkin aus Natriumsalicylwasserstoff Cumarin. *Chlorsalicylwasserstoff* erhält man beim Einleiten von Chlor in Salicylwasserstoff bei Abwesenheit oder in Gegenwart von Wasser, wobei sich der Chlorsalicylwasserstoff krystallinisch abscheidet. Etwas nicht krystallisirender Dichlorsalicylwasserstoff bleibt in der Mutterlauge. Der Chlorsalicylwasserstoff krystallisirt aus Alkohol in gelblichweissen, etwas glänzenden Täfelchen von eigenthümlichem, nicht gerade unangenehmem aromatischen Geruch und bitterlichem, kratzenden Geschmacke. Bei Zusatz der äquivalenten Menge weingeistiger Natronlösung zur Lösung des Chlorsalicylwasserstoffs in wenig heissem Weingeist scheidet sich sogleich der *Natrium-Chlorsalicylwasserstoff* in sternförmigen gelblichen Krystallgruppen aus. Wurde derselbe mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid einige Minuten gekocht und die Flüssigkeit dann in kaltes Wasser gegossen, so schied sich nur Chlorsalicylwasserstoff ab; wurde aber nach dem Kochen ohne Weiteres destillirt, so ging erst etwas Essigsäurehydrat und Essigsäureanhydrid über, dann kam ein erstarrendes Destillat. Die Destillation wurde bis zur Verkohlung des Retorteninhalts fortgesetzt, das Destillat aus Weingeist krystallisirt, die erhaltenen weissen Krystallnadeln durch Kochen mit Wasser vom Chlorsalicylwasserstoffe getrennt und nochmals aus Weingeist krystallisirt. Das Product war Chlorcumarin, $C_9H_5ClO_2$ (gef. 59,52 C, 3,46 H, 19,55 Cl; ber. 59,83 C, 2,77 H und 19,66 Cl). Es löst sich kaum in kaltem Wasser, merklich in kochendem Wasser, verflüchtigt sich etwas mit den Wasserdämpfen und setzt sich aus Wasser in undeutlich krystallinischen Flocken ab; wird von Alkohol und von Aether in der Kälte wenig, in der Wärme reichlich gelöst, von Benzol und von Schwefelkohlenstoff schon in der Kälte leicht, und krystallisirt aus diesen Lösungen. Sublimirt schon vor dem Schmelzen, schmilzt bei 162°. Der Siedepunkt scheint ziemlich hoch zu liegen. Löst sich in kalter Kalilauge langsam, in der Wärme schneller zu einer gelblichen Flüssigkeit und wird durch Säuren wieder unverändert abgeschieden, giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat Anfangs eine schön dunkelrothe, später bräunliche Schmelze und geht dabei in Chlorcumarinsäure über. Löst sich nicht in Ammoniak. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht violett, sondern gelblich gefärbt. Verf. verlässt die Perkinsche Cumarinformel $CO - C_6H_4(OH) - C_2H_2O$ als unhaltbar. Da die Cumarsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure und Essigsäure giebt und aus weitern Aehnlichkeiten der Cumarsäure mit der Zimmtsäure giebt Verf. der Cumarsäure einen der Zimmtsäure $C_6H_5 - CH = CH - CO.OH$ ähnliche Constitution: $C_6H_4.OH - CH = CH - CO.OH$. Das Cumarin löst sich in Kalilauge und kann durch Säuren wieder abgeschieden werden, ist aber in Ammoniak unlöslich, zeigt also mehr das Verhalten eines Phenols als das eines Anhydrids, und wäre sonach $C_6H_4.OH - CH = C = CO$. Wenn sich aus Natriumsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid Cumarin bilden, so entsteht erst Natriumcumarin und Essigsäure, und die Essigsäure zersetzt das Natriumcumarin zu Cumarin. Der Acetylosalicylwasserstoff (Perkin) ist hier keine nothwendige Zwischenstufe; denn er siedet nach Perkin unverändert bei 253°. Auch ist die Bildung des ölartigen (unbekannten) Körpers, der sich beim Eingiessen der erhitzten Mischung von Natriumsalicylwasserstoff und Essigsäureanhydrid in Wasser abscheidet, zur Bildung von Cumarin nicht nöthig; man kann nach dem Erhitzen ohne Weiteres destilliren. (*Ann. Ch. Pharm. CLIV. 84.*)

Durch schwach rothglühendes Eisenpulver oder Kupferpulver konnte F. Dorn dem *Thionessal* $C_{28}H_{20}S$ den Schwefel nicht entziehen; bei Anwendung des Kupferpulvers wurde eine Spur Krystalle vom Schmelzpunkte (60°) des Tolans $C_{14}H_{10}$ erhalten. Mit 2 Mol. Phosphorchlorid gab das Thionessal nicht C_7H_5Cl, das Fleischer erhielt, sondern Chlorsubstitutionsproducte, von denen *Dichlorthionessal*, $C_{28}H_{18}Cl_2S$ (gef. 72,9 p. c. C, 4,1 H, 15,6 Cl; ber. 73,5 C, 3,9 H, 15,5 Cl) als die in einem Gemische von Benzol und Weingeist am schwersten lösliche zuerst krystallisirte; weiss, körnig-krystallinisch, Schmelzp. 219°, in Weingeist und in Aether so gut wie unlöslich, in Benzol schwer löslich, verwandelt sich mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure in Dichloroxylepiden; aus der Mutterlauge krystallisiren zwischen 140° und 160° schmelzende Verbindungen, wahrscheinlich Gemenge von $C_{28}H_{20}S$, $C_{28}H_{19}ClS$ und $C_{28}H_{18}Cl_2S$. Wurde Thionessal mit einem grossen Ueberschusse von Phosphorchlorid 10 St. auf 150—165° erhitzt, so wurden bis 4 H durch Chlor substituirt, aber gleichfalls nur Gemenge (Schmelzp. 60—140°) erhalten, die sich nicht trennen liessen; das chlorreichste Product gab an Natriumamalgam in Weingeist einen Theil des Chlors ab. — Auch das *Tolallylsulphür*, $C_{28}H_{20}S_2$, wird von rothglühendem Kupfer nicht verändert. Durch

chlors. Kali und Salzsäure wird es, wie das Thionessal, in Oxylepiden übergeführt; bei mehrtägiger Behandlung mit denselben Substanzen wird es in ein harziges, erst nach Monaten krystallis. bei 90° schmelzendes Product verwandelt, wahrscheinlich Benzil. — Das *Oxylepiden*, $C_{28}H_{20}O_2$ lässt sich auch durch Zinkstaub, nicht aber durch Natriumamalgam, zu Lepiden, $C_{28}H_{20}O$, reduciren. *Dichlordioxylepiden*, $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$ (gef. 72,9 p. c. C, 4,4 H, 15,7 Cl; ber. 73,5 C, 3,9 H, 15,5 Cl), in angegebener Weise aus Dichlorthionessal erhalten, bildet kleine weisse, bei 178° schmelzende Nadeln, löst sich ziemlich leicht in Weingeist, Benzol, Eisessig und Essigäther, wird durch 24stündiges Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 150°, so wie durch Natriumamalgam in weingeistiger Lösung nicht verändert, bildet bei $^1/_2$stündigem Erhitzen mit Eisessig und Zink Dichlorlepiden, bei 24stündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 160° Oxylepiden, $C_{28}H_{20}O_2$, Lepiden und Dichlorlepiden. Dichloroxylepiden entsteht nicht bei der Behandlung des Oxylepidens mit Phosphorchlorid, sondern Dichlorlepiden. Das *Dichlorlepiden* $C_{28}H_{18}Cl_2O$ (gef. 75,9 p. c. C und 4,3 H; ber. 76,2 C und 4,1 H) bildet kleine weisse Nadeln oder grosse Spiesse, schmilzt bei 156°, löst sich ziemlich leicht in Eisessig und in Benzol, schwer in Aether und in Alkohol; bei 24 st. Digestion mit Natriumamalgam in heissem Weingeist verwandelt es sich in *Chlorlepiden*, $C_{28}H_{19}ClO$ (gef. 7,7 p. c. Cl, ber. 8,0), grosse, concentrisch gruppirte Nadeln, unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Schmelzp. 143—145°. *Pentachlorlepiden*, $C_{28}H_{15}Cl_5O$ (gef. 61.3 p. c. C, 2,9 H, 33,8 Cl; ber. 61,2 C, 2,8 H, 33,0 Cl) entsteht bei $^1/_2$stündigem Erhitzen des Oxylepidens mit überschüssigem Phosphorchlorid und mit Phosphoroxychlorid auf 200°, krystallisirt aus einem Gemische von Benzol und Weingeist undeutlich, schmilzt bei 186°, löst sich in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigäther nicht oder sehr schwer, in Benzol leicht. Durch Natriumamalgam wird ihm in Alkohol und Benzol Chlor entzogen. *Hexachlorlepiden*, $C_{28}H_{14}Cl_6O$ (gef. 56,5 p. c. C, 2,9 H, 37,0 Cl; ber. 58,0 C, 2,4 H, 36,8 Cl), durch 1stünd. Erhitzen von Dichloroxylepiden mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid auf 200° erhalten, ist eine gelbe amorphe Substanz, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, erweicht bei 60° und schmilzt bei 80—90°. Bei 1stünd. Erhitzen von Lepiden mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid auf 180° entstand ein Gemenge von Penta- und Hexachlorlepiden. *Oktochlorlepiden* $C_{28}H_{12}Cl_8O$ (gef. 50,6 p. c. C, 2,3 H, 44,0 Cl; ber. 51,8 C, 1,9 H, 43,8 Cl), wurde durch 7 st. Erhitzen von Dichlorlepiden mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid erhalten; orangegelb, amorph, sehr leicht löslich in Alkohol, in Aether und in Benzol, bei 70° erweichend, bei 97° schmelzend. Der Sauerstoff wird also dem Lepiden durch Phosphorchlorid nicht entzogen. Verf. nimmt in den untersuchten Verbindungen einen gemeinschaftlichen Kern $C_{28}H_{20}$ an, der sich in ähnlicher Weise von dem Diacetylen, Tetrol (*Ber. ch. Ges. II. 211*) ableitet, wie das Tolan vom Acetylen; Verf. stellt demnach folgende Formeln auf:

		HC = CH │ │ HC = CH	$(C_6H_5)C$ = $C(C_6H_5)$ │ │ $(C_6H_5)C$ = $C(C_6H_5)$
C_2H_2	$C_2(C_6H_5)_2$		
Acetylen	Phenylacetylen Tolan	Tetrol	Phenyltetrol

Im Thionessal (Sulphophenyltetrol) sind zwei C mit je einer Einheit an S, im Tolallylsulphür (Disulphophenyltetrol) an (SS)″, im Lepiden (Oxyphenyltetrol) an O, im Oxylepiden (Dioxyphenyltetrol) an (OO)″ gebunden. (*Ann. Ch. Pharm., CLIII. 349.*) — * Gessert, J., Darstellung von Anthracen (*Jahresb. d. chem. Techn. f. 1869. 597; D. Ind.-Ztg. 1870. 212.*) — * Schiff, H., Salicinderivate (*Ann. Ch. Pharm., CLIV. 1.*; vgl. *C.-Bl. 1870, 36.*)

Schlösing, Th., Die gleichzeitige Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs bei der Elementaranalyse. (*Ann. chim. phys.* [4] *XIX. 192; C. Bl. 1869. 677.*) Wolcott Gibbs theilt Erfahrungen mit über die *Anwendung der Sprengel'schen Quecksilberpumpe in der Analyse.* Das T-formige Stück der Pumpe besteht aus Eisen, das übrige Rohr aus Glas, hat aber da, wo der Hahn eingefügt ist, ferner kurz unter dem T-Rohr und kurz oberhalb des Sammelgefässes, um die Zerbrechlichkeit zu vermindern, ein Kautschuckgelenk. Das Glasrohr ist in das T-Rohr eingekittet. Die oberen Kautschuckschläuche sind dicht mit Draht umwunden, sind dann noch mit einem Kautschuckschlauche überzogen, der mit Quecksilber gefüllt und aufgebunden ist. Die unterste Kautschuckverbindung ist nur mit einer geschmolzenen Mischung von Pech, Guttapercha und Wachs überstrichen. Der Zufluss des Quecksilbers wird durch eine stählerne Klammer (in der Abbildung ein Hahn) regulirt. Das Gas wird in einer (Simpson'schen) Flasche aufgefangen, die seitlich am Boden einen nach oben gerichteten Tubulus trägt, und aus dieser der Stickstoff nach Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge von 1,2 Dichte in den Maasscylinder übergefüllt. Das Rohr hat eine Weite von 1,5 Mmtr. In das Verbrennungsrohr wird mit einem benetzten Kautschuckpfropfen ein Glasrohr befestigt, das mit dem T-Rohr in ähnlicher Weise, wie die anderen Stücke unter sich, in Verbindung gesetzt wird. In das ziemlich kurze Verbrennungsrohr füllt man die Substanz mit chromsaurem Blei und etwas (5—6 Grm.) chromsaurem Quecksilberoxydul, dann metallisches Kupfer und davor kohlensaure Magnesia. Bei der Ausführung der Analyse lässt man das Quecksilber erst einige Minuten

fliessen und sieht nach, ob der Quecksilberstand unverändert bleibt, pumpt dann vollständig (in 5—10 Min.) leer, erhitzt dann den Magnesit, bis das Druckgleichgewicht innen und aussen wieder hergestellt ist und führt die Verbrennung wie gewöhnlich aus; zuletzt wird wieder evacuirt. Auf diese Weise wurde gefunden in Asparagin 18,69 p. c. N. (ber. 18,66), in stryphninsaurem Natrium 36,28 p. c. (ber. 36,26), in oxalursaurem Kalium 16,50 (ber. 16,47), in Allantoin 35,40 (ber. 35,40). — Die im Vacuum erhaltenen Verbrennungsproducte weichen oft von den unter Druck erhaltenen ab. Salpetersaures Ammoniak, das bei Atmosphärendruck durch Hitze in Stickoxydul und Wasser zerfällt, entwickelt im Vacuum rothe Dämpfe von salpetriger Säure und Untersalpetersäure; oxalsaures Kupfer giebt nicht nur, wie an der Luft, Kohlensäure und Kupfer, sondern auch mehr oder minder Kohlenoxyd (Sharples); Schiesspulver verbrennt im Vacuum langsam und ohne Explosion, Schiessbaumwolle explodirt so heftig wie an der Luft. Füllt man den Apparat vor der Verbrennung nicht mit Kohlensäure, so bilden sich ausnahmslos beträchtliche Mengen von Stickstoffoxyden, namentlich Stickoyxd; ausserdem wird auch der vordere Theil des Rohrs zusammengepresst und so verschlossen. Aus diesem Grunde lässt sich auch nicht zugleich die Kohlensäure bestimmen. Die Kohlensäure lässt sich nicht vollständig durch ein Natronkalkrohr absorbiren; dagegen gelingt nach Sharples noch sehr gut die Absorption des Wassers mit dem Chlorcalciumrohr. Sh. fand in Asparagin 6,71 p. c. H u. 18,66 N. (ber. 6,66 H u. 18,66 N). *(Sill. J. [2] XLIX. 378.)* — Wolcott Gibbs umgeht die Bestimmung des Drucks und der Temperatur bei der *Gasanalyse* dadurch, dass er das zu messende Volumen Gas mit einem schon gemessenen bei demselben Stande der Quecksilbersäule neben diesem (bei derselben Temperatur) vergleicht. *(Sill. J. [2] XLIX. 376.)*

* Loew, O, Hydrogenium-Amalgam. *(J. pr. Ch. [2] I. 307.)* — * Gore, G., Ueber Fluorsilber. *(Proc. roy. Soc., XVIII. 157; Phil. Mag. [4] XXXIX. 374).* — Nach J. Mahony lässt sich das sog. *schwefelsaure Kali in Broden*, wie man es bei der Kelpfabrication gewinnt und das man als eine Verbindung von 3 Aeq. schwefelsaurem Kali mit 1 Aeq. schwefelsaurem Natron betrachtet, durch Umkrystallisiren in die beiden Salze zerlegen. Das schwerer lösliche Kalisulphat krystallisirt zuerst aus. *(Chem. News, XXI. 151; Polyt. J. CXCVI, 371.)* — * Rosenstiel, A., Untersuchungen über die *Darstellung von Aetzbaryt (Bull. Mulhouse, XL. 127.)* — * Wing, C. H., Doppelsulphate der Cergruppe. *(Sill. J. [2] XLIX. 356.)* — In *Schmelzrückständen* nickelhaltigen Pyrrhotits (mit 2 p. c. Ni und Co) fand Joseph Wharton cubische und oktaëdrische, metallisch glänzende, zähe und stark magnetische *Krystalle*, welche aus 1,85 u. 1,74 Cu, 25,22 und 28,20 Ni und Co, 64,10 und 62,50 Fe und 8,90 und 7,60 S bestanden = $Cu_2S + (Fe, Ni, Co)_6S$. *(Sill. J. [2] XLIX. 365.)* — Ein von F. H. Storer angegebenes Verfahren zum *Probiren des Bleiglanzes* und anderer Bleiverbindungen *auf nassem Wege* beruht darauf, dass sich der Bleiglanz in Gegenwart von metallischem Zink durch Säuren leicht aufschliessen lässt; Salzsäure giebt Schwefelwasserstoff und metallisches Blei, Salpetersäure Schwefel und salpetersaures Blei. *(Chem. News, XXI. 137; Polyt. J. CXCVI. 340.)*

In *Leucit* vom Vesuv fand J. Lawrence Smith 21,85 p. c., von Andernach 20,06, von Borghetta 20,68, von Frascati 20,38 p. c. Alkalien, als Kali berechnet; die Probe von Andernach enthielt ausserdem 54,75 Kieselsäure, 23,08 Thonerde und 1,55 Eisenoxyd. Diese Leucite enthalten nicht unbedeutende Mengen (ungefähr 0,9 p. c.) Rubidium und Cäsium. Rubidium fand Vf auch im Margarodit und Warwick-Glimmer, vermisste es dagegen im Apophyllit, Thomsonit, Pektolith, Eläolith, Chesterlith, Cancrinit und anderen Silicaten *(Sill. J. [2] XLIX. 335.)* — J. Lawrence Smith fand das 1866 entdeckte Franklin County *Meteoreisen* annähernd kugelförmig, stark krystallinisch, 24 Pfd. schwer, von 7,692 Dichte; es enthielt 90,58 p. c. Fe, 8, 53 Ni, 0,36 Co, Spur Cu, 0,05 P. — Vf. hat über 100 Meteoreisen analysirt und in allen Kobalt mit geringen Mengen Kupfer gefunden, so dass er eine Revision derjenigen Analysen, in welchen diese Metalle nicht gefunden oder nicht aufgeführt wurden, für wünschenswerth hält. Bei der Analyse verfährt Vf. in folgender Weise. Ein gereinigtes Stück des Eisens (1 Grm. für die qualitative, 10 Grm. für die quantisative Analyse) wird einige Secunden in verdünnter Salpetersäure erwärmt, abgewaschen und getrocknet, dann in einem Gemenge von 4 Thl. Salzsäure, 1 Thl. Salpetersäure und 5 Thl. Wasser im Wasserbade gelöst, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, zur Entfernung der Salpetersäure nochmals mit Salzsäure fast zur Trockne verdampft, der Rückstand in 1—2 Unzen Wasser gelöst und filtrirt (Kieselsäure, Kohle, Chromeisenerz). Aus dem Filtrat wird die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt, dann 1—2 Tropfen Schwefelsäure zugesetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt; der Niederschlag (Schwefel und schwefelsaurer Baryt) enthält das Kupfer; man verbrennt das Filter im Porcellantiegel, behandelt den Rückstand mit etwas Salpeter- und Schwefelsäure, verdunstet die Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in 1—2 Tropfen Wasser und bringt die Lösung auf blankes Eisen; oder man wägt den Rückstand. Zinn und Blei können auch in dem Schwefelwasserstoffniederschlage enthalten sein; Zinn hat Vf. nie gefunden, Blei nur im Tarapaca-Eisen, glaubt aber, dass es ursprünglich dem Eisen nicht angehörte. Der Schwefelwasserstoffniederschlag ist immer so gering, dass man ihn unter Umständen nicht darzustellen braucht. Hat man aber

Schwefelwasserstoff angewandt, so muss man das Eisensulphür durch Zusatz einer Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure zur siedenden Lösung wieder oxydiren, neutralisirt die Lösung (10—12 Unzen) und fällt das Eisenoxyd unter der üblichen Vorsicht mit essigs. Natron, wäscht den Niederschlag theilweise aus, spült ihn in ein Becherglas, löst ihn wieder in Salzsäure, fällt ihn mit essigs. Natron und wäscht den Niederschlag vollständig aus. Die zweite Fällung ist nöthig, um das Nickel vollständig vom Eisen zu trennen. Das Nickel und Kobalt enthaltende Filtrat wird auf 4—5 Unzen eingedampft, mit Kali- oder Natronhydrat behandelt und auf dem Filter mit heissem Wasser unter der bei der Fällung von Nickel durch ein Alkali üblichen Vorsicht gewaschen, der Niederschlag getrocknet, geglüht und gewogen, dann im Wasserbade in Salpetersäure gelöst. die Lösung fast zur Trockne verdunstet, mit etwa 3 Drachmen Wasser, einer conc. Salpeterlösung und überschüssiger Essigsäure versetzt; bei 48stünd. Stehen setzt sich das salpetersaure Kobalt völlig ab. Man filtrirt, wächst (mit conc. Lösung von schwefelsaurem Kali) und bestimmt nach Verf.s Methode. Zum Nachweise des Phosphors löst man 3 Grm. des Eisens oder mehr in verdünnter Salpetersäure, dampft im Wasserbade ein und erhitzt im Sandbade auf 500—600°, wobei alle oder fast alle Salpetersäure ausgetrieben und der Phosphor als phosphorsaures Eisen erhalten wird; den Rückstand schmilzt man mit seinem doppelten Gewichte kohlensaurem Natron oder besser einem Gemenge von Soda und Pottasche in einem Platintiegel etwa 20 Min., kocht die Schmelze mit Wasser auf, welches allen Phosphor als Phosphorsäure aufnimmt, neutralisirt mit Salzsäure und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiasalz. — Das Blei, welches Genth zuerst im Tarapaca-Eisen nachwies, ist nach Verf.s Vermuthung dadurch in das Eisen gekommen, dass man es zur Extraction werthvoller Metalle mit Blei schmolz; es lässt sich noch erkennen, wie das Blei durch Spalten in die Höhlungen des Eisens gedrungen ist; an seltnen, spaltenfreien Stücken aus dem Innern des Eisens lässt sich mit der Lupe kein Blei erkennen. *(Sill. J. [2] XLIX. 331.)* — H. Wurtz hat eine *Gasquelle* untersucht, welche 4 Jahre vor der Untersuchung bei West Bloomfield (county of Ontario, State of New-York) in 500 Fuss Tiefe erbohrt wurde. Durch das etwa 5" weite Bohrloch strömten in der Stunde ungefähr 15,000—18,000 Cubikfuss Gas aus, und zwar von Anfang an mit gleichbleibender Geschwindigkeit. Die Temperatur des Gases beträgt ungefähr 10° C., die Dichte ungefähr 0,7, das Leuchtvermögen = 6 Kerzen Das Gas bestand aus 82,41 p. c. Sumpfgas, 10,11 Kohlensäure, 4,31 Stickstoff, 0,23 Sauerstoff (ursprünglich vorhanden) und 2,94 durch Schwefelsäure absorbirbares Gas. *(Sill. J [2] XLIX. 336.)* — Das *brennbare*, bei Saint-Barthélemy, südlich von Grenoble, *aus der Erde strömende Gas* fand F. M. Raoult zusammengesetzt aus 0,58 p. c. CO_2, 0,48 N, 0,10 O. 98,81 CH_4 (Verlust 0,03). *(C. r. LXX. 1095.)* — Guyon berichtet einige Beobachtungen über die Ueberführung von *Wüstenstaub* durch den Südwind nach der nördlichen Küste des Mittelländischen Meeres. *(C. r. LXX. 1066.)*

Durch eine Reihe von Beobachtungen und Versuchen hat Frankland ermittelt, dass die organische Substanz des durch Zuflüsse verunreinigten *Flusswassers* durch den gelösten Sauerstoff oxydirt wird, aber so langsam, dass auf eine vollständige Reinigung des Wassers auf diesem natürlichen Wege nicht zu rechnen ist; ein Theil der Verunreinigungen setzt sich im Schlamme ab. *(C. r. LXX. 1054.)* — Frankland, W. Denison u. J. C. Morton. Bericht über die Mittel zum Reinigen des Schleussenwassers. *(Chem. News, XXI. 174. 187; D. Ind.-Ztg. 1870. 203.)* — Didierjean hat auf seiner Mennighütte die Wahrnehmung gemacht, dass die sonst häufigen *Bleivergiftungen* (Koliken) der Arbeiter seit $1^1/_2$ Jahr völlig aufgehört haben, seit die Arbeiter genöthigt waren, täglich 1 Liter *Milch* zu trinken. *(C. r. LXX. 1076.)* — Fabre hat gefunden, dass man die Brüchigkeit *fossiler Knochen* durch Tränken mit einer syrupdicken Lösung von kieselsaurem Kali beseitigen und Bruchstücke durch Bestreichen der Oberfläche der aneinander gefügten Theile mit derselben Lösung wieder vereinigen kann. *(C. r. LXX. 1094.)*

Th. Schlösing hat einen neuen *Regulator für Gasheizung* angegeben, in welchem die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases dadurch regulirt wird, dass sich eine vom erwärmten Quecksilber gespannte Kautschuckmembran vor die Ausflussöffnung legt. Der Mündung des Gasleitungsrohres steht in einem Glasmuffe ein anderes Rohr gegenüber, das mit einem Kautschuckhäutchen überbunden ist und Quecksilber enthält; der Glasmuff hat ein seitliches Rohr, durch welches das Gas zum Brenner strömt. Das mit Kautschuck geschlossene und mit Quecksilber gefüllte Rohr setzt sich in den Apparat fort, der geheizt werden soll, und macht da mehrere Windungen; ausserhalb des Apparats trägt es ein Trichterrohr, das durch einen Hahn geschlossen werden kann. Das mit Kautschuck geschlossene Rohr ist 1,5mal soweit als das, aus welchem das Gas ausströmt. Beim Gebrauche zündet man das Gas an, während der Hahn offen ist; das Quecksilber dehnt sich aus u. steigt zum Theil in das Trichterrohr; ist die Temperatur nahezu erreicht, so schliesst man den Hahn. Im Trockenschranke schwankt die Temperatur bei Tage um 1°, Abends steigt sie beim Wachsen des Gasdrucks um 3°. *(Ann. chim. phys. [4.] XIX. 205; Polyt. J. CXCVI. 312.)* — John C. Draper giebt einen *Apparat zur Beschleunigung der Filtration* (Aspirator) an, welcher auf demselben Principe beruht, wie die Bunsen'sche Pumpe, in welchem aber das Vacuum durch einen Wasserdampfstrom hergestellt wird. Derselbe besteht aus zwei mit einem

Korke luftdicht in einander gefügten Röhren, von denen das freie ausgezogene Ende der äusseren Röhre eine Oeffnung von $^1/_{32}$ Zoll, das der inneren $^1/_8$ Zoll im Lichten messenden Röhre eine solche von $^1/_{64}$ Zoll hat. Das weitere Rohr steht durch ein seitliches Ansatzstück mit der Flasche in Verbindung, welche evacuirt werden soll. Durch Verschiebung der Röhren gegen einander kann man leicht die wirksamste Stellung finden. Bei einem Dampfdrucke von einer Atmosphäre wurde eine Quecksilbersäule 8 Zoll hoch gehoben. *(Phil. Mag.* [4.] *XXXIX 335; Sill. J.* [2.] *XLIX. 364.)* — Gruner, L., Ueber den gegenwärtigen Stand der Silber- und Bleigewinnung. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 190.)* — Kerpely, Ueber Hüttenanlagen *(a. a. O. 185).* — Eichenauer, Oberschlesischer Zinkdestillirofen mit Unterwindbetrieb und Gasfeuerung (System Lipine). *(Maschinen-Constr. III. 113.)* — Praktische Erfolge mit der Melassen-Osmose. *(Sucrerie indig. 1870. 453; Polyt. J. CXCVI. 361.)* — Orioli, Z., Versuche zur Darstellung von *Holzzeug* mit Königswasser. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 214.)* — Alcan, Bericht über Leduc's Verfahren zur Gewinnung von Trauben- und Aepfelwein durch die Centrifuge. *(Bull. Soc. d'Encour. 1869. 461; Polyt. J. CXCVI. 365.)* — * Wolters, W., Kalk und Luftmörtel. *(Polyt. J. CXCVI. 343.)* — * Schott d. Ae, Gyps und schwefelsaures Kali *(a. a. O. 357.)* — * Richters, E., Ueber die Veränderungen, welche die Steinkohlen beim Lagern an der Luft erleiden *(a. a. O. 317.)* — Die Untersuchungen von Younghusband's Commitee on Explosives über die Wirkung verschiedener Pulversorten hat ergeben, dass das sogen. *Kieselpulver* (Pebble gunpowder) dem Geschosse etwa dieselbe Geschwindigkeit ertheilt, aber auf das Geschützrohr einen weit (bis zur Hälfte) geringeren Druck ausübt, als andere Pulversorten. *(Engin. März 1870; Polyt. J. CXCVI. 308.)* — Fink, F., Colorimeter für Firnissfarben. *(The Technol. XXXI. 365; D. Ind.-Ztg. 1870. 205.)* — Philipps, J., verwendet zur Erzeugung eines billigen und intensiven *Lichtes* für Beleuchtungszwecke Carboline, flüssige Kohlenwasserstoffe, deren Bereitung Geheimniss ist, welche im Sauerstoffe verbrannt werden. *(J. f. Gasbel.; D. Ind.-Ztg. 1870. 213.)* — Woodward, J. J., Ueber die Anwendung des Magnesiumlichts und des elektrischen Lichts zur Photo-Mikrographie. *(Sill. J.* [2.] *XLIX. 294.)* — Calantarients, J. A., Neues tragbares Quecksilberbarometer. *(Phil. Mag.* [4.] *XXXIX. 371.)*

Ueber die Constitution der leuchtenden Spectra,

von

Lecoq de Boisbaudran.

(Fortsetzung.)

17) *Vergleichung der Spectren des Chlorkaliums und des Chlorrubidiums.* Der blosse Anblick beider Spectren lässt zahlreiche Beziehungen erkennen: beide haben eine doppelte rothe Linie; ferner fünf Streifen um die Mitte des Spectrums; endlich eine Linie oder Doppellinie in Violet. Die Doppellinie im Roth des Rubidiums scheint gleichwohl nicht mit der entsprechenden rothen des Kaliums zu correspondiren, sondern mit einer Gruppe, welche zwischen 740—745 stehen müsste, die ich jedoch nicht beobachtet habe. Was diese Meinung unterstützt ist, dass das Verhältniss 2 : 3 ebensowohl zwischen der rothen Gruppe und der dritten von den fünf mittleren Gruppen des Kaliums, als zwischen der rothen Gruppe und der vierten der fünf mittleren Gruppen des Rubidiums besteht; ferner ist das Verhältniss zwischen den beiden rothen Kalium- und Rubidiumgruppen beinahe 1,058 (statt 1,022), welches sich sehr den für die mittleren Streifen gefundenen Werthen nähert. Auffallende Beziehungen bestehen zwischen den centralen Streifen der beiden Spectren: bei beiden existirt eine geometrische Progression für die vier letzten Glieder, sowie eine Anomalie in der Stellung des ersten. Der Coëfficient, mit welchem man λ einer mittleren Gruppe des Kaliums multipliciren muss, um die entsprechende Gruppe des Rubidiums zu erhalten, ist fast constant, denn man hat:

zwischen den beiden ersten Gliedern	1,064	(ungefähr)
„ „ „ zweiten „	1,065	
„ „ „ dritten „	1,056	
„ „ „ vierten „	1,058	
„ „ „ fünften „	1,063	
Mittel	1,061.	

Das Verhältniss zwischen der violetten Kaliumlinie und der Mitte der beiden violetten Rubidiumlinien ist 1,04; es weicht also von dem der mittleren Linien ab; allein es könnte hier eine ähnliche Anomalie existiren, wie zwischen den rothen Linien.

Analoge Beziehungen in demselben Sinne existiren zwischen den Spectren des Rubidiums und Cäsiums; aber das letztere ist zu complicirt, um hier besprochen zu werden; ich hebe nur hervor, dass die beiden blauen Cäsiumlinien, welche mit den violetten Gruppen des Kaliums und des Rubi-

diums zu correspondiren scheinen, nicht allein so gestellt sind, wie das grössere Atomgewicht verlangt, sondern auch eine grössere Entfernung zeigen, als die violette Gruppe des Rubidiums, sodass eine regelmässige Fortsetzung desselben Phänomens vom Kalium zum Cäsium statthat.

18) *Chlorcalcium* (Bunsen'scher Brenner). — Reines Chlorcalcium giebt die Spectren des Calciums und Chlors übereinander gelagert; wenn man aber das Leuchtgas durch einen mit siedender Chlorwasserstoffsäure gefüllten Ballon leitet, so wird das Spectrum des Chlorürs sehr intensiv, und es ist leicht, diejenigen Linien zu eliminiren, welche durch die Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure zwar nicht vollständig beseitigt, aber doch wenigstens beträchtlich abgeschwächt werden. Das so erhaltene Spectrum ist sehr einfach; denn es besteht nur aus fünf Liniengruppen, welche folgende Werthe für λ haben:

		Differenz	Verhältniss zweier benachbarter Streifen
Mitte zweier ziemlich nahestehender rothen Linien	633,2		
		14,1	1,023
„ „ orangen Linien	619,1		
		13,0	1,022
„ „ „ „	606,1		
		12,6	1,021
„ einer nebligen gelben Linie	593,5		
		11,6	1,020
„ „ „ gelbgrünen Linie	581,9		

Wir haben es also hier mit einem Spectrum des zweiten (oder des dritten) Grades zu thun, dessen Linien sich gegen das violette Ende hin nähern, woraus folgt, dass die Rotation des Calciummoleküls ebenfalls im Sinne der Fortbewegung auf der ersten Ellipse statthaben muss.

19) *Chlorstrontium* (Bunsen'scher Brenner). — Wenn man die Gasflamme mit Chlorwasserstoff sättigt, so ist es leicht, das Spectrum des Chlorürs fast vollständig frei von dem des Metalles zu erhalten. Denn es bleibt fast nur eine schwache Andeutung der Linie α in Gelborange zurück, welche im Spectrum des Chlorstrontiums für sich so lebhaft ist. Wie das Calciumspectrum besteht auch das des Strontiums aus 5 Linien

		Differenz	Verhältniss zweier benachbarter Streifen
Mitte einer rothen nebligen Linie	673,0		
		14,4	1,020
„ „ „ „ „	659,6		
		13,8	1,021
„ „ „ „ „	646,8		
		11,3	1,018
„ „ Linie in Rothorange	635,0		
		11,9	1,019
„ „ „ „ Orange	623,1		

Die Reihe der Differenzen zeigt eine kleine Unregelmässigkeit: das letzte Glied ist ein wenig grösser, als das vorhergehende, während es umgekehrt sein müsste. Vielleicht liegt hier ein Beobachtungsfehler zu Grunde, dann würde folgen, dass auch hier der Sinn der beiden erwähnten Bewegungen der gleiche ist.

20) *Vergleichung der Spectren des Chlorcalciums und Chlorstrontiums, beide mit einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure.* — Diese beiden Spectren zeigen eine grosse Analogie. Sie bestehen jedes aus fünf Gruppen, deren Elemente im Chlorcalciumspectrum viel bestimmter sind, als im Chlorstrontiumspectrum. Die Relationen, welche zwischen den Linien existiren, sind:

Zwischen den beiden ersten Gliedern	1,068
„ „ „ zweiten „	1,065
„ „ „ dritten „	1,066
„ „ „ vierten „	1,070
„ „ „ fünften „	1,071

Der Coëfficient, mit welchem man λ einer Calciumgruppe multipliciren muss, um die entsprechende Strontiumgruppe zu erhalten, wächst also regelmässig in dem Maasse, wie die Linien mehr nach dem violetten Ende hin liegen.

Es erschien interessant zu untersuchen, ob die Linien, welche durch Einführung von Chlorwasserstoffsäure in die Flamme verschwanden, demselben Gesetze folgten; der Versuch hat dies bestätigt. Das Verhältniss zwischen den blauen Linien des Strontiums und Calciums ist 1,090, eine Zahl, welche (wenn man die mehr gegen das violette Ende hin vorgeschobene Stellung dieser Linien berücksichtigt) sich ganz gut der obigen Reihe anschliesst. Dasselbe ist der Fall bei den beiden ersten Linien der beiden Spectren; ihr Verhältniss ist 1,058, was ebenfalls in der Ordnung erscheint.

Wenn man aber die breiten und hellen nebligen Linien, die in den beiden Spectren zur rechten Seite der Linie liegen, welche die Chlorüre nach Hinzufügung von Salzsäure geben, mit einander vergleicht, so findet man sehr abweichende Coëfficienten, so dass es auf den ersten Anblick scheint, als gehörten diese Linien nicht mehr in die obige Reihe; berechnet man aber für jede Linie des einen Spectrums mit Hülfe der aufgefundenen Coëfficienten den Ort, an welchem die entsprechende Linie in dem anderen Spectrum stehen müsste, so stellt sich das Resultat anders. Geht man z. B. von der hellen Strontiumlinie aus, so ergiebt die Rechnung für die entsprechende Calciumlinie eine näher gerückte Stelle, und wenn man nun das Spectrum dieses Metalles betrachtet, so findet man in der That an dem bezeichneten Orte eine schwache neblige Linie, welche mit der intensiv leuchtenden Linie des Strontiums das Verhältniss 1,073 hat, und dieses schliesst sich

der obigen Reihe gut an. — Wird die leuchtende Calciumlinie als Ausgangspunkt genommen, so führt die Rechnung zu dem Resultate, dass in dem Strontiumspectrum eine Linie rechts von der breiten orangen Linie liegen müsste. Es zeigt sich nun in dem Chlorstrontiumspectrum, welches ohne Hinzufügung von Salzsäure erzeugt wird, nichts Aehnliches dieser Art; aber die gesuchte Gruppe tritt mit Intensität in dem Spectrum auf, welches der Inductionsfunken hervorbringt, wenn er in einer Lösung von Chlorstrontium überspringt. Das Verhältniss ist dann 1,075. Die Uebereinstimmung dieser beiden Gruppen wird weiter noch durch die Constitution derselben dargethan: jede besteht aus mehreren Linien, welche eine ähnliche Stellung zu einander zu haben scheinen.

Wir haben hiernach ein Beispiel zweier durchaus analoger Spectren, deren entsprechende Glieder indess nicht mit der gleichen Leichtigkeit auftreten, und deshalb grosse Differenzen in der Intensität zeigen; hierdurch können leicht die Analogien übersehen werden.

Wenn man alle Verhältnisszahlen, die für die beiden Spectren des Chlorcalciums und Chlorstrontiums mit oder ohne Mitwirkung der Salzsäure erhalten wurden, zusammenstellt, so hat man

1,058	ohne	Ueberschuss	von	Salzsäure
1,063	mit	„	„	„
1,065	„	„	„	„
1,066	„	„	„	„
1,070	„	„	„	„
1,071	„	„	„	„
1,073	ohne	„	„	„
1,074	„	„	„	„
1,090	„	„	„	„

Die Regelmässigkeit der Zunahme der Coëfficienten würde gestatten, falls man eine neue Linie in dem Spectrum eines der Metalle entdeckte, die Stellung der entsprechenden Linie in dem anderen Spectrum zu berechnen. *(C. r. LXIX. 606.)*

21) Wenn man das Spectrum des Chlorcalciums mit überschüssiger Salzsäure für sich untersucht, so ist man versucht zu glauben, dass dieses Spectrum nur vom zweiten Grade sei, und dass die Elementargruppe nur durch eine Doppellinie gebildet wird; dies nahm ich zuerst an. Indess wenn man die Stellung der Linien in dem ohne Hinzufügung von Salzsäure erzeugten Chlorcalciumspectrum beachtet, und die auffallenden Analogien, welche zwischen dem Chlorcalcium- und dem Chlorstrontiumspectrum existiren, erwägt, so erkennt man im Gegentheile, dass jene doppelten Linien nur die Reste von schattirten Streifen sind, was auf ein Spectrum des dritten Grades hindeutet. In der That hat man in dem ohne Salzsäure erzeugten Chlorcalciumspectrum wenigstens drei wohlcharakterisirte schattirte Streifen; nämlich 1) den, welcher mit einer nebligen Linie anfängt, deren Centrum bei 626,5 liegt und an Intensität verliert ungefähr bis 610,8: auf diesen Streifen projiciren sich die beiden hellen Linien, welche die Gruppe α des mit überschüssiger Salzsäure erzeugten Chlorcalciumspectrums bilden; 2) einen Streifen, welcher aus einer ersten von den übrigen getrennten Linie (606,7), die ihrerseits aus zwei sehr nahegelegenen Linien zusammengesetzt ist, dann weiterhin aus Linien besteht, welche sich mehr und mehr nähern und an Intensität abnehmen: von 604,4 bis ungefähr 596,4; auf diesen Streifen projicirt sich eine schwache neblige Linie, deren mittlere Wellenlänge 599" beträgt; endlich 3) die Linie 593,3, die abnimmt bis 590,4.

In dem mit überschüssiger Salzsäure erzeugten Chlorcalciumspectrum sind alle Streifen mehr oder weniger bestimmt nach dem Violet hin abgeschwächt; dies wird noch frappanter, wenn man Inductionsfunken an der Oberfläche der sauren oder neutralen Lösung überschlagen lässt.

22) *Chlorbarium mit überschüssiger Salzsäure* (Bunsen'scher Brenner). — Dieses Spectrum weicht auffallend von dem ab, welches dasselbe Salz ohne Zusatz von Salzsäure giebt; es besteht aus 5 Gruppen, deren Werthe folgende sind:

				Differenz
γ	Mitte	531,2		
			7,1	7,1
α	„	524,1		
			3,9	
δ {	„	520,2		7,1
			3,2	
	„	517,0		
			3,4	3,4
β	„	513,6		
			7,2	7,2
ε	„	506,4		

23) *Vergleichung des mit überschüssiger Salzsäure erzeugten Chlorbariumspectrums mit den ebenfalls durch überschüssige Salzsäure erzeugten Spectren des Chlorcalciums und Chlorstrontiums.* — Der allgemeine Anblick des Chlorbariumspectrums mit überschüssiger Salzsäure zeigt gewisse Aehnlichkeiten mit dem unter gleichen Bedingungen erzeugten Chlorstrontiumspectrum; beide bestehen aus 5 Gruppen (von denen beim Chlorbarium die eine doppelt ist). Die Anordnung der Intensitäten ist anscheinend dieselbe, überhaupt findet man eine gewisse Familienähnlichkeit zwischen den

Spectren der drei Chlorüre. Indess wenn man die Vergleichung weiter ausdehnen will, so stösst man auf bemerkbare Unterschiede. So hat man in der dritten Gruppe des Chlorbariums an Stelle einer einzigen Linie deren zwei. Die zweite dieser Linien scheint mit der dritten des Chlorstrontiums übereinzustimmen; sie ist übrigens intensiver als die erste. Ferner bemerkt man, dass die Differenzen, die zwischen den Gliedern des Chlorbariumspectrums existiren, in drei Fällen beinah halb so gross sind, als die zwischen den Gliedern des Chlorstrontium- und Chlorcalciumspectrums, und dass in einem Falle ein abermals um die Hälfte kleineres Intervall existirt; hierin besteht eine neue Anomalie. Endlich scheint die Stellung, welche das Chlorbariumspectrum auf der Scala der Wellenlängen einnimmt, dem oben aufgestellten Gesetze zu widersprechen, nach welchem die Spectren analoger Metalle mehr nach dem Roth hinrücken, je grösser die Moleculargewichte sind; denn man sieht, dass das Chlorbariumspectrum weiter nach dem Violet steht, als die Spectren des Chlorstrontiums und Chlorcalciums. Aber alle diese Anomalien sind nur scheinbare. Zuerst sei bemerkt, dass man, um die Intervalle zwischen den Liniengruppen des Chlorbariumspectrums mit denen der Gruppen des Chlorcalcium- und Chlorstrontiumspectrums auszugleichen, nur anzunehmen braucht das Spectrum des dritten Grades, welches man durch Chlorbarium mit überschüssiger Salzsäure erhält, *sei ein harmonischer Klang nicht von derselben, sondern von einer höheren Ordnung als die Spectren der beiden anderen Chlorüre.* Der Umstand, dass diese Intervalle halb so gross sind, führt darauf, dieselben zu verdoppeln, wodurch man in die tiefere Oktave des Chlorbariumspectrums hinabsteigt; und diese würde dann den sichtbaren Spectren des Chlorstrontiums und Chlorcalciums entsprechen; nennen wir n die Ordnungszahl dieser letzteren, so hat man $2n$ als Ordnungszahl des für Chlorbarium beobachteten Spectrums. Auf diese Weise werden zwei bedeutende Analogien hergestellt: 1) Die der annähernden Gleichheit der Intervalle und 2) die, welche verlangt, dass die schwereren Moleküle langsamer schwingen sollen. Allein es ist noch die Existenz eines halben Intervalls in dem Chlorbariumspectrum zu erklären. Da ein solches in den Spectren des Chlorstrontiums und Chlorcalciums mit überschüssiger Salzsäure nicht existirt, so folgt, dass die letzten Glieder des Chlorbariumspectrums nicht genau denen des Chlorstrontium- und Chlorcalciumspectrums entsprechen, sondern mit denselben alterniren. Es scheint daher, dass in diesen Spectren, wenn sie vollständig wären, intermediäre Gruppen zwischen mehreren der beobachteten Linien vorhanden sein müssten. Es würden dann nicht immer die Gruppen gleicher Ordnung sich auch mit gleicher Leichtigkeit bei verschiedenen Metallen reproduciren. Oben lag schon bei Gelegenheit der Vergleichung des Chlorstrontium- und Chlorcalciumspectrums ein ähnlicher Fall vor, wobei sich zeigte, dass man mitunter die durch die Theorie verlangten Linien erhält, wenn man die Versuchsbedingungen ein wenig ändert. Dasselbe ist nun auch der Fall bei dem Chlorbariumspectrum. Wenn man nämlich das Spectrum nicht durch den Bunsen'schen Brenner, sondern durch den Funken eines Inductionsapparates (mit oder ohne Condensator im inducirten Strome) erzeugt, so sieht man an den durch die Rechnung verlangten Orten mehr oder weniger intensive Linien auftreten. Ich konnte auf diese Weise alle diejenigen Linien auffinden, welche durch abwechselnde Stellung der Gruppen in den drei Spectren verlangt werden, mit Ausnahme einer Bariumlinie, welche selbst unter Anwendung eines Condensators nicht hervorgerufen werden konnte. Die Vergleichung stellt sich hiernach folgendermassen:

Chlorbarium mit überschüssiger HCl			Chlorstrontium mit überschüssiger HCl		Chlorcalcium mit überschüssiger HCl	
Harmon. Klang $2n$ (beobachtet)	Harmon. Klang n (tiefere Octave des sichtbaren Spectrums)	Differenzen	Harmon. Klang n (beobachtet)	Differenzen	Harmon. Klang n (beobachtet)	Differenzen
531,2 . .	γ 1062,4		γ 673,0		ε 633,2	
	7,0		7,1		7,0	
(1)(527,7)?	(1055,4)?	14,2	(2) 665,9	13,2	(3) 626,2	14,0
	7,2		6,1		7,0	
524,1 . .	α 1048,2		β 659,8		α 619,2	
	7,8		6,4		7,4	
520,2 . .	δ_1 1040,4	14,2	(4) 653,4	13,4	(5) 611,8	13,6
	6,4		7,0		6,2	
517,0 . .	δ_2 1034,0		δ 646,4		γ 605,6	
	6,8	6,8	5,5		6,6	
513,6 . .	β 1027,2	13,0	(6) 640,9	11,4	(7) 599,0	12,3
	6,2		5,9		5,7	
510,5 . .	(8) 1021,0		α 635,0	13,3	β 593,8	13,4
	8,2	14,4	7,4		7,7	
506,4 . .	ε 1012,8		(9) 627,6	11,7	(10) 585,6	11,6
	4,8	13,0	4,3		3,9	
504,0 . .	(11) 1008,0		ε 623,8		ζ 581,7	

(1) Diese Linie konnte nicht beobachtet werden. (2) Im Funken. (3) Ist sehr lebhaft in dem Chlorcalciumspectrum ohne Salzsäure und als η bezeichnet in dem Chlorcalciumspectrum mit überschüssiger Salzsäure. (4) Im Funken; ist ziemlich schwach zu sehen. THALÉN giebt zwei benachbarte Linien an, deren Mitte 652,6 ist. (5) Im

Funken, wenn man eine Leydener Flasche anwendet. Diese ziemlich lebhafte Linie ist durch Thalén als 612,1 angegeben. (6) Im Funken der Leydener Flasche; ziemlich wenig bestimmt; Thalén giebt einen Streifen von 640,7 an. (7) Leicht Maximum in dem schattirten Streifen δ des Chlorcalciumspectrums ohne Salzsäure (8) Im Funken; kaum sichtbar. (10) Im Funken: ziemlich wenig markirt. Thalén giebt die Linie 585,7 an.(11) Im Funken der Leydener Flasche; schwach.

Man sieht, dass die Differenzen von Glied zu Glied, obgleich sie Abweichungen zeigen, doch anscheinend proportional bleiben und dass, wenn ein Intervall im Chlorbariumspectrum ein wenig grösser oder kleiner ist, als das Mittel, derselbe Fall auch fast in dem gleichen Verhältniss beim Chlorcalcium eintritt. Im Spectrum des Chlorstrontiums herrscht ein wenig Unregelmässigkeit. Dies führt ohne Zweifel daher, dass sowohl wegen der grossen Schwäche einiger durch die Theorie angezeigter Linien, als auch wegen der Breite und der wenig scharfen Ränder der Hauptlinien eine nur approximative Messung möglich ist. Wenn man diesen Schwierigkeiten Rechnung trägt, und ferner bedenkt, dass zu den Beobachtungen ein einfaches Spectroskop mit nur einem Prisma gedient hat, so wird es begreiflich, dass hier einige kleine Abweichungen zwischen der Theorie und dem Versuche statthaben.*) Glücklicherweise sind diese Abweichungen gering genug, um die Erkennung der Verwandtschaft der drei Spectren nicht zu beeinträchtigen; denn wenn man die correspondirenden Glieder mit einander vergleicht, so ergiebt sich Folgendes:

a) Nimmt man als Basis die Spectren des Chlorstrontiums und des Chlorcalciums, bei denen die zwei ersten Intervalle fast gleich sind, worauf dann zwei wiederum einander nahezu gleiche, aber ein wenig kleinere Intervalle folgen als jene, so hat man

Chlorcalcium	Chlorstrontium	Chlorbarium (tiefere Octave)
14,0	13,2	14,2
13,6	13,4	14,2
12,3	11,4	13,0
11,6	11,7	13,0.

b) Geht man von dem Chlorbariumspectrum (mit Salzsäure) aus und abstrahirt von δ_1, welches zur Reihe der alternirenden Linien gehört, so sind die beiden ersten Intervalle gleich, das dritte ist halb so gross und das vierte wiederum dem ersten gleich:

Chlorbarium (tiefere Octave)	Chlorstrontium	Chlorcalcium
14,2	13,2	14,0
14,2	13,4	13,6
6,8	5,5	6,6
14,4	13,13	13,4.

Ich bin der Ansicht, dass diese Beziehungen deutlich genug sind, um erkennen zu lassen, dass alle drei Spectren nach ein und demselben Plan gebildet sind. Soll man nun vom mechanischen Gesichtspunkte aus die einander wirklich entsprechenden Linien miteinander vergleichen, und dabei ganz davon absehen, ob die Intensitäten derselben unter den gleichen Versuchsbedingungen vergleichbar sind oder nicht; oder soll man die Linien *so wie man sie sieht* zu einander in Vergleichung stellen und z. B. annehmen, dass die lebendige Kraft, welche in dem Chlorbarium eine der Linie Srα 685,0 entsprechende Linie hervorbringen sollte, dazu dient, um die Linie Baβ 1027,2 (tiefere Octave) zu erzeugen und dass in Folge dessen *diese* Linie Baβ in Betracht gezogen werden muss, wenn man nach mechanischen Principien die Vergrösserung von λ in Folge des grösseren Moleculargewichts berechnen will? Es scheint, dass die letztere Ansicht der Wahrheit ziemlich nahe kommt. In der That muss man den Schwerpunkt der wirkenden Kräfte kennen, wenn man über mechanische Wirkungen einen Calcul anstellen will. Was die Frage anbelangt, warum gewisse Linien sich leichter bilden als andere, so muss zur Beantwortung derselben noch ein reicheres Material vorliegen. Ich erinnere hierbei an den Satz, den ich schon im Jahre 1865 in meinem versiegelten Schreiben ausgesprochen habe: „Wenn man zwei Spectren vom mechanischen Gesichtspunkte aus in Bezug auf die Molekülmassen, durch welche sie erzeugt werden, mit einander vergleichen will, so muss man nicht allein zwei correspondirende Linien, sondern auch den Schwerpunkt des ganzen Spectrums in Betracht ziehen. Dieser Schwerpunkt rückt in dem Maasse nach dem Roth, in welchem das Molekül schwerer wird.“ Bestimmt man hiernach die Schwerpunkte der obigen drei Spectren, indem man nur die Linien, welche mechanisch äquivalent zu sein scheinen, ins Auge fasst, und aus diesem Grunde die Linie δ_1 im Chlorbarium** weglässt, so hat man:

---

* Nach der Veröffentlichung der weiter oben angegebenen Zahlen für Chlorcalcium und Chlorstrontium habe ich die Wellenlängen der Hauptlinien in diesen Spectren einer nochmaligen Revision unterworfen. Die Unterschiede beider Beobachtungen betrugen nur Bruchtheile eines Milliontel Millimeters, gleichwohl wurden bei den hier gegebenen Daten die neueren Zahlen in Anwendung gebracht.

** Die geringe Stärke dieser Linie ist die Ursache, dass ihr Einfluss in mechanischer Beziehung ein unbedeutender ist.

	Chlorbarium.		Chlorstrontium.	Chlorcalcium.
	Harm. Klang $2n$ beobachtet	Harm. Klang n tiefere Octave	Harm. Klang n beobachtet	Harm. Klang n beobachtet
	531,2	1062,4	673,0	633,2
	524,1	1048,2	659,8	619,2
	517,0	1034,0	646,4	605,6
	513,6	1027,2	635,0	593,8
	506,4	1012,8	623,3	581,7
	2592,3	5184,6	3237,5	3033,0
Schwerpunkt*	518,46	1036,92	647,50	606,60

Das Verhältniss zwischen Sr 647,50 und Ca 606,60 ist 1,0674, also viel kleiner als das Verhältniss zwischen 1036,92 und 647,50. Aber wenn man den Schwerpunkt des Chlorstrontiums 647,50 mit 1,0674 multiplicirt, um die Stellung für den Schwerpunkt zu finden, welcher dem Spectrum des Chlorbariums naturgemäss zukommen sollte, insofern die Atomgewichte vom Calcium zum Barium nahezu regelmässig wachsen, so erhält man 691,2, welche Zahl genau dem Schwerpunkt eines harmonischen Klanges von der Ordnung $\frac{3n}{2}$ entspricht, d. h. wenn das sichtbare Spectrum des Chlorbariums der vierte harmonische Klang und die des Chlorstrontiums und Chlorcalciums die zweiten harmonischen Klänge ihrer Grundklänge sind, so würde der neue harmonische Klang der dritte sein. Die Rechnung zeigt, dass dieser (immer unter Hinweglassung der Linie δ_1) folgender wäre:

		Differenz.
γ	708,8	
α	698,8	9,5
δ_2	689,3	9,5
β	684,8	5,5
ε	675,2	9,6.
	3456,4	
Schwerpunkt	691,28	

Die Differenzen betragen nur $^2/_3$ von denen der zweiten harm. Klänge. Allein könnte es nicht sein, dass vom mechanischen Gesichtspunkt aus zwei Klänge von verschiedener Ordnung einander äquivalent wären, ebenso wie zwei Liniengruppen von verschiedener Ordnung, als durch die Wirkung äquivalenter Kräfte erzeugt, angenommen werden können? Man hätte dann ein Alterniren derselben Art in der Ordnung der mechanisch einander entsprechenden harmonischen Klänge, wie in der der Linien. Wenn man δ_1** mit in die Rechnung gezogen hätte, so würde man den Coefficienten zwischen den Schwerpunkten des Chlorstrontium- und des Chlorbariumspectrums (3. harm. Klang) etwas grösser gefunden haben, als den zwischen dem Chlorstrontium- und Chlorcalciumspectrum; man erhielte dann nämlich für die Stellung des Schwerpunktes des 3. harm. Klanges 691,7, anstatt 691,3.

Im Ganzen sieht man, dass das Chlorbariumspectrum trotz der grossen Analogien sich dennoch von dem des Chlorcalciums und Chlorstrontiums entfernt. Der Gang der chemischen Eigenschaften der drei Metalle giebt Anlass zu einer ähnlichen Bemerkung. Schliesslich mache ich noch auf einen auffallenden Unterschied zwischen dem Chlorbariumspectrum und dem der beiden anderen Chlorüre aufmerksam. Die schattirten Bänder nämlich schwächen sich beim Chlorstrontium und Chlorcalcium nach dem violetten Ende hin ab, beim Chlorbarium dagegen nach dem rothen. Diese Thatsache beobachtet man schon bei dem mit überschüssiger Salzsäure erzeugten Spectrum; sie ist sehr in die Augen fallend bei dem ohne Mitwirkung von Salzsäure erzeugten. Das Molecül des Chlorbariums besitzt daher in Bezug auf seinen Umlauf eine Rotation, welche denen der Chlorstrontium- und Chlorcalciummolecüle entgegengesetzt. So bedeutungsvoll dieser Umstand auch ist, so implicirt er doch nach meiner Ansicht keine so wesentliche Verschiedenheit in der Molecularconstitution, wie man wohl annehmen möchte. Hierauf hoffe ich später näher eingehen zu können. *(Compt. rend. LXIX, 657.)*

---

* Indem man anstatt δ_2 allein, den Schwerpunkt von δ_1 und δ_2 nimmt.

** Da die Ordnung der Intensitäten in den drei Spectren fast gleich ist, so kann man das arithmetische Mittel aus den Stellungen der Linien als Schwerpunkt ansehen.

(Schluss folgt in No. 25.)

Kleine Mittheilungen.

Neue Bildung der Monobromessigsäure; von Dr. Wilh. Glöckner. Verf. hat Bromäthylenbromid, $C_2H_3BrBr_2$, auf Wasser, auf Alkohol, auf Barythydrat und auf Kalihydrat einwirken lassen und dabei verschiedene meist bekannte Reactionen beobachtet. Schliesslich fand er, dass das Bromacetylen, welches er bei der Einwirkung des Bromäthylenbromids auf Kalilauge erhielt, durch Absorption von Sauerstoff und Aufnahme von Wasser in Monobromessigsäure übergeht.

Das Bromäthylenbromid wurde in grösseren Mengen dargestellt, indem man 16 Kalihydrat in 80 Alkohol löste, auf 0° abkühlte, 46 Bromäthylen, $C_2H_4Br_2$, hinzusetzte und die Kältemischung entfernte. Das sich nun langsam entwickelnde Vinylbromür wurde in 30 Brom, welches unter Wasser geschichtet war, geleitet; dann wusch man mit wässriger Kalilösung und destillirte, wobei bei 188° das reine Monobromäthylenbromid überging. 1) Bei der Einwirkung des letzteren auf Wasser im geschlossenen Rohre bei 180° fand nur unbedeutende Zersetzung statt; es hatte sich eine kleine Menge eines leicht löslichen Körpers und braunfärbender Humussubstanz, sowie reichliche Bromwasserstoffsäure gebildet. 2) Die Einwirkung auf Alkohol wurde bei 160—180° im geschlossenen Rohre vorgenommen; man erhielt neben unverändertem Alkohol und Bromäthylenbromid: Aëther, Bromäthyl und eine bei 27° siedende dünne bromhaltige Flüssigkeit. Letztere giebt mit saurem schwefligs. Ammonium und wenig Alkohol eine leicht lösliche Verbindung in schönen Prismen, welche neben schwefligs. Ammonium Kohlenstoff, Wasserstoff und Brom enthält. Verf. vermuthet, dass es die Verbindung eines aldehydartigen Körpers mit saurem schwefligsauren Ammonium ist. Eine genauere Untersuchung konnte nicht vorgenommen werden. 3) Mit Barythydrat unter Zusatz von Alkohol auf 150° erhitzt, gab das Bromäthylenbromid Acetylen, C_2H_2, und gebromtes Acetylen, C_2HBr, (welche Körper Reboul u. A. bei der Einwirkung von Bromäthylen auf alkohol. Kali erhalten haben.) Die Einwirkung auf Kalihydrat geschah in einem abgekühlten Gasentwicklungsgefäss mit Kühlvorrichtung und daran gelegten zwei Vorlagen, von denen die erste leer, die zweite mit absolutem Alkohol gefüllt war. Man wendete die beiden Substanzen im Verhältniss von $C_2H_3Br_3$: KHO in dem 10fachen Gewicht Alkohol gelöst an. Der Apparat wurde mit Wasserstoff gefüllt und die Einwirkung anfangs bei mittlerer zuletzt bei hoher Temperatur vorgenommen. Es entwich aus der zweiten Vorlage wenig Wasserstoff und etwas Acetylen, in dem Alkohol dieser Vorlage sammelte sich gebromtes Acetylen und in der ersten leeren Vorlage wurde ausser etwas Alkohol eine Lösung von gebromten Acetylen in zweifach gebromten Aëthylen $C_2H_2Br_2$ condensirt. Daneben fand sich eine isomere Umwandlung des gebromten Aethylens, welches (schon von Sawitsch beschrieben) als ein weissliches unlösliches Pulver erschien und sich beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol im verschlossenen Rohre auf 180° nicht verändert, sondern nur allmälig etwas bräunlich färbt.

Hierbei wurde nun beobachtet, dass eine Auflösung von gebromtem Acetylen in reinem Alkohol bei Zutritt von Luft rasch saure Reactionen annahm und eine nähere Untersuchung zeigte, dass die Bildung von Monobromessigsäure stattgefunden hatte. Es musste somit folgende Reaction eingetreten sein:

$$C_2HBr + O + H_2O = C_2H_3BrO_2.$$

Die Säure bildet zerfliessliche rhombische Krysalle von reizendem Geruch. (gef. 56,91, ber. 57,55 Br). Zur sicheren Identificirung wurden sie anf folgende Weise in Glykolsäure verwandelt. In die direct erhaltene Absorption von gebromtem Acetylen in Alkohol, wurde unter Abkühlung so lange Luft eingeleitet, bis der erstickende Geruch nach Bromacetylen verschwand; die Bildung von Bromessigsäure findet sehr heftig unter Erwärmung statt; die erhaltene saure Flüssigkeit wurde dann mit etwas überschüssigem Barythydrat im Wasserbad unter so oft erneuertem Zusatze desselben erhitzt, bis sie nicht wieder saure Reaction annahm, und also die Umsetzung der Monobromessigsäure beendigt war. Aus der Lösung wurde das Barium durch Schwefelsäure, dann das Brom durch schwefelsaures Silber gefällt, und nach Entfernung von etwas üserschüssigem Silber durch H_2S, das Bariumsalz durch Neutralisiren mit Barythydrat dargestellt und entweder selbst krystallisirt oder durch Mischen der concentrirten Lösung mit essigsaurem Blei das krystallisirte, weniger lösliche Bleisalz erhalten. Das Bariumsalz ergab 47,56, die Formel $(C_2H_3O_3)_2Ba$ verlangt 47,84 Ba; die Analyse des Bleisalzes gab 13,26 C, 1,81 H, 58,30 Pb, und die Formel $C_4H_6PbO_6$ verlangt 13 44 C, 1,68 H und 57,90 Pb. Die aus letzterem Salze abgeschiedene freie Säure zeigte die Eigenschaften der Glykolsäure. Es ist somit die Entstehung der Bromessigsäure sicher nachgewiesen. *(Ann. Chem. Pharm. VII. Supplem. 107).*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 25. **Chemisches Central-Blatt.** 22. Juni 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Wartmann, E., Neue Methode zur Bestimmung der Wärmecapacität flüssiger Körper. *(Arch. sc. ph. [2] XXXVIII. 62.)* — Cailletet, L., Ueber die Zusammendrückbarkeit der Gase bei hohem Drucke (Wasserstoff bei 605, Luft bei 705 Atmosph.). *(C. r. LXX. 1131.)* — Plantamour, E. u. A. Hirsch, Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten einer Substanz. *(Arch. sc. phys [2] XXXVIII. 37.)* — H. Quincke zeigt in Versuchen über die *Imbibition* (mit gekochtem Hühnereiweiss, Rippenknorpel, Harnblasenwand, Sehnen, elastischem Gewebe, Leim, arab. Gummi), dass während des Eintritts der Verbindung des quellenden Körpers mit dem Wasser eine Contraction stattfindet. *(Arch. Physiol. III. 332.)* — H. Ste-Cl. Deville hat *Eisen der Einwirkung von in niederer Temp. gebildetem Wasserdampf* (namentlich in einer Wasserstoffatmosphäre) bei Temperaturen von 150—1600° ausgesetzt und gefunden, dass die Spannung des erzeugten Wasserstoffs eine von der Menge des angewandten Eisens unabhängige (von der Temperatur aber abhängige) constante wird, wenn die Temperatur selbst constant ist; diese Spannung kann unter Umständen nur einen kleinen Bruchtheil vom Barometerdrucke ausmachen. Da sie unabhängig ist von der Menge des Eisens, so lässt sich die Massenwirkung nicht zur Erklärung dieser Thatsache herbeiziehen. Das Eisen verhält sich hiernach, als wenn es einen den Gesetzen der Hygrometrie gehorchenden Dampf (Wasserstoff) ausgäbe. Nimmt man, wenn die Spannung die der gegebenen Temperatur entsprechende constante geworden ist, plötzlich Gas hinweg, so wird die ursprüngliche Spannung durch Zersetzung einer neuen Menge Wasser bald wieder erreicht. Füllt man schnell Wasserstoff in das Manometer, so dass der Druck augenblicklich steigt, so nimmt er wieder allmälig ab bis zur ursprünglichen Grösse: es wird ein Theil des gebildeten Eisenoxyds reducirt. Auch hier kehren also die Gesetze der Hygrometrie wieder. Man kann dem vom Wasserdampfe befeuchteten Eisen jedwede Temperatur ertheilen, ohne dass sich die Spannung ändert, vorausgesetzt, dass sich kein Wasserdampf condensirt; erhitzt man z. B. das Eisen, so nimmt zwar die Spannung zu, aber es condensirt sich dann Wasserstoff auf dem Eisenoxyd und die Spannung nimmt wieder denjenigen Maximalwerth ein, welcher der Temperatur des Eisens entspricht. Auch hierin zeigt sich eine neue Analogie mit dem Watt'schen Principe und wird eines der wichtigsten Gesetze der Hygrometrie bestätigt. Diese Thatsachen umfassen dieselbe Erscheinung, welche Debray bei der Dissociation des kohlensauren Kalks, Isambert bei der Dissociation der Ammoniakverbindungen beobachtet und Lamy *(C.-Bl. 1870. 182)* zur Bestimmung der Temperaturen verwendet hat. *(C. r. LXX. 1105;* vergl. *C.-Bl. 1870. 305.)* — Saugt man die Luft, welche den unteren Theil einer *wasserstoffhaltigen Flamme* (Wasserstoff, Leuchtgas, Weingeist, Kerze) umgiebt, durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte Jodkalium-Stärkelösung, so färbt sich diese nach C. Than sehr schnell blau; diese Färbung wird nicht durch salpetrigsaures Ammoniak, sondern nur durch *Ozon* erzeugt; denn saugt man diese Luft durch reines Wasser, so riecht die durchtretende Luft deutlich nach Ozon, aber das Wasser

bläut angesäuerte Jodkalium-Stärkelösung nicht. Die ausgezogene Spitze der Glasröhre muss ungefähr 1 Mmtr. weit und auf die untere Hälfte der Wasserstoffflamme oder der des Bunsen'schen Brenners (wo die Flamme noch mit kalter Luft in Berührung ist) oder den unteren blauen Theil der Weingeist- oder Kerzenflamme gerichtet sein; das Saugen soll so stark geschehen, dass die Flamme etwas aus ihrer normalen Lage gebracht wird, doch nicht so stark, dass auch noch unverbrannte Gase mit fortgerissen werden, da sonst das Ozon sofort zerstört wird. Das Ozon lässt sich auch dadurch nachweisen, dass es in Wasser suspendirtes Manganoxydulhydrat in Manganoxyd verwandelt (bräunt); auf den Schleimhäuten erzeugt der Luftstrom einen vorübergehenden Schnupfen. Die Luft aus der Nachbarschaft glühender *Holzkohlen* enthält keine Spur Ozon. In Versuchen, welche nicht die Bestimmung allen Ozons gestatteten, wurde in der Flammenluft 0,00003 Ozon gefunden. Treibt man durch das obere Drittel einer nicht leuchtenden Gasflamme durch eine zwei Linien weite Röhre einen sehr kräftigen Luftstrom, so lässt sich in diesem (durch Jodkaliumstärkepapier und den Geruch) Ozon nachweisen. Das Ozon bildet sich nur in dem Augenblicke, wo die Luft mit dem äusseren Saume der Flamme in Berührung kommt; im Inneren der Flamme wird das Ozon durch die hohe Temperatur und die brennbaren Gase zerstört. Das Ozon bildet sich nach $H_2 + \Theta_2 = H_2\Theta + \Theta$ und $\Theta + \Theta_2 = \Theta_3$. In der Umgebung glühender Kohlen wird kein Ozon gebildet, denn die Verbrennung erfolgt hier nach $\text{Є} + \Theta_2 = \text{Є}\Theta_2$. Bei unmittelbarer Vereinigung von Є und Θ bildet sich sonach kein $\text{Є}\Theta$, sondern nur $\text{Є}\Theta_2$ und das $\text{Є}\Theta$ entsteht nur durch Reduction von $\text{Є}\Theta_2$. *(J. pr. Ch. [2] I. 415.)* — Auf den Einwand, welchen Böttger *(C.-Bl. 1870. 161)* gegen die Angabe von O. Loew erhoben hat, dass sich *Ozon* in einer *Flamme* bilde, erwiedert L.: Man blase gegen die obere Hälfte eines Bunsen'schen Brenners mit einem Rohre, das etwa $^1/_4$ so weit ist, als der Brenner, aus 1—2 Zoll Entfernung und halte dem Luftstrome ein möglichst grosses Becherglas entgegen, und in 2—3 Sec. riecht die Luft im Glase stark nach Ozon. Bläst man zu lange, oder ist das Gefäss zu klein, so wird das Ozon durch die mitgeführte Wärme zerstört; bläst man gegen den unteren Theil der Flamme, so werden Producte unvollkommener Verbrennung mitgeführt, die einen eigenthümlichen Geruch besitzen und meist Acetylen zu sein scheinen. In dem mit Wasser benetzten Glase erhielt L. mit Jodkalium-Stärkekleister sofort Bläuung ohne vorherigen Zusatz von Eisenvitriol, was auf salpetrige Säure deutet. Verf. liess mehrere Tage lang einen dünnen Wasserdampfstrahl durch die Flamme eines Bunsen'schen Brenners gehen und condensirte den Dampf in einem Kupferrohre; in den 600 Grm. Destillat liess sich keine freie salpetrige Säure nachweisen, auch keine Spur Wasserstoffsuperoxyd; die Reaction auf salpetrige Säure trat jedoch sofort ein bei Zusatz einer Spur Salpetersäure (im condensirten Dampfe war Kupfer nachweisbar); war der Dampf in einem Glasrohre condensirt worden, so liess sich freie Säure nachweisen. Die 600 Grm. Destillat wurden mit einigen Grm. Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch die salpetrige Säure zerstört und das Kupfer entfernt wurde; beim Verdunsten blieben 0,2 Grm. Salz mit blos 3 p. c. HCl aber viel mehr $H_2S\Theta_4$ (aus dem H_2S entstanden). Beim Erwärmen mit Kalilauge roch das Salz nach *Methylamin*. Die Bildung des salpetrigsauren Methylamins erklärt sich Verf. durch den Zusammentritt von Acetylen, Ammoniumnitrit und Ozon nach $\text{Є}_2H_2 + N\Theta_2(H_4N) + ([\Theta\Theta]\Theta)_2 = N\Theta_2\left(\begin{matrix}\text{Є}H_3\\ H_3\end{matrix}\right\} N\Big) + \text{Є}\Theta_2 + [\Theta\Theta]_2$. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 269.)* — Nach K. Knapp wird die *Flamme* des Bunsen'schen Brenners gerade so blau wie bei Luftzutritt, wenn man solche Gase, welche das Verbrennen nicht unterhalten (Stickstoff, Salzsäure, Kohlensäure) in hinlänglich starkem Strome, statt der Luft, in die Flamme leitet. Man kann daher nicht annehmen, dass die Gasflamme nicht leuchtet, weil die Verbrennung eine vollständige ist; Verf. hält die Abkühlung der Flamme und vor Allem die Verdünnung des Gases für die wesentliche Ursache des Nichtleuchtens. *(J. pr. Ch. [2] I. 428.)* — Eine *Schmetterlingsflamme* zeigt bekanntlich in der Nähe des Brenners einen dunkeln Theil, welcher von einem leuchtenden umgeben ist. Ein 0,1 Mmtr. dicker Platindraht (reines, nicht silberhaltiges Platin) wird in dem dunkeln Theile, wie A. Baudrimont angiebt, sofort blendend weiss und schmilzt, im leuchtenden Theile nur glühend, ohne zu schmelzen; steckt man den Draht quer durch den dunklen Theil der Flamme, so bleibt er in der Mitte dunkel und glüht nur da, wo er die Flamme schneidet. In dem äusseren Theile der Flamme einer Talgkerze (4 auf das Pfund) schmilzt der Platindraht nicht; die Temperetur der äusseren Kerzenflamme beträgt nach Becquerel 1350°. *(C. r. LXX. 1138.)* — Die *phosphorsaure Ammoniak-Magnesia erglüht* stets lebhaft beim Erhitzen, wenn sie, nach O. Popp, rein ist; das Phänomen ist geschwächt oder tritt gar nicht ein, wenn sie Kalk- oder Magnesiasalze, namentlich Kieselsäure enthält; das Erglühen erfolgt erst in hoher Temperatur, wenn alles Wasser und Ammoniak ausgetrieben ist. Ursache der Erscheinung ist nicht der Uebergang der gewöhnlichen Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure, denn pyrophosphorsaure Magnesia erglüht auch, wenn auch nicht so intensiv. Verf. vermuthet, der Uebergang aus dem krystallinischen in den amorphen Zustand (Schmelzung) sei der Grund des Erglühens. Die arsensaure Ammoniak-Magnesia erglüht nicht, weil ein Theil der Arsensäure (durch das H_3N) reducirt wird und die so frei gewor-

dene Magnesia das Schmelzen verhindert. Das Erglühen einiger hydratischer Metalloxyde (Chromoxyd, Eisenoxyd etc.) beim Erhitzen lässt sich in ähnlicher Weise erklären, und macht die grosse Indifferenz der geglühten Metalloxyde gegen Säuren erklärlich. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 305.)* — D'Abbadie, A., Die Decimaltheilung des Winkels und der Zeit. *(C. r. LXX. 1111.)*

Otto, R., Darstellung organischer Schwefelverbindungen mittels unterschwefligsauren Natriums. *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 199; C.-Bl. 1870. 18.)* — Schützenberger beschreibt neue *Verbindungen des Platinchlorürs mit dem Kohlenoxyd.* Ueber eine 30 Ctm. lange, 1—1,5 Ctm. dicke Schicht Platinschwamm, welche in einem Oelbade auf 250° erhitzt ist, leitet man erst trockenes Chlor, und wenn das Platin in Chlorür verwandelt ist, Kohlenoxyd oder ein Gemenge von CO mit $\mathrm{CO_2}$. Das Platin sammelt sich dabei bald im kalten Theile des Rohrs in Flocken und gelben Nadeln an, zwei Verbindungen, von denen die eine (die gelbe) $\mathrm{C_3O_3Pt_2Cl_4}$ bei 130° schmilzt, die andere, $\mathrm{C_2O_2PtCl_2}$ oder $\mathrm{C_4O_4Pt_2Cl_4}$ fast farblos ist und in weissen Nadeln sublimirt. Man erhält die letztere rein durch Sättigen der vorigen Verbindung mit CO bei 155°; umgekehrt giebt sie bei 210° in einem Strome Kohlensäure oder Luft Kohlenoxyd ab und verwandelt sich in $\mathrm{C_3O_3Pt_2Cl_4}$. Beide Verbindungen zersetzen sich bei 250° unter Abgabe reinen Kohlenoxyds und gehen dabei in einen bei 194° schmelzenden, in schönen goldgelben Nadeln sublimirenden Körper $\mathrm{COPtCl_2}$ oder $\mathrm{C_2O_2Pt_2Cl_4}$ über. Dieser verbindet sich wieder mit Kohlenoxyd beim Erhitzen und giebt je nach der Temperatur eine der genannten Verbindungen. Die Verbindung $\mathrm{COPtCl_2}$ zerfällt bei 360° in Platin und Phosgengas. Verf. nennt $\mathrm{COPtCl_2}$ *Carbonyl-Chloroplatinat*, $\mathrm{C_2O_2PtCl_2}$ *Dicarbonyl-Chloroplatinit*, und betrachtet $\mathrm{C_3O_3Pt_2Cl_4}$ als eine Verbindung der beiden ersten. Durch Wasser werden alle drei sofort zersetzt in Platin, Salzsäure, Kohlensäure oder ein Gemenge von $\mathrm{CO_2}$ und CO; Alkohol zersetzt sie auch unter Abscheidung von Platin und wahrscheinlich unter Bildung von Chlorkohlensäureäther. — Trocknet man eine Lösung von *Platinchlorid* in absolutem *Alkohol* im trockenen Vacuum ein, so bleibt nach 8—10 Tagen eine sehr zerfliessliche, gelbe, krystallinische Masse, $\mathrm{PtCl_4.2C_2H_6O}$, die sich bei 50° zu zersetzen beginnt. *(C. r. LXX. 1134.)* — Schützenberger *(C. r. LXIX. 352)* hat gezeigt, dass man bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf $\mathrm{CCl_4}$ Chlorkohlenoxyd und bei 140° siedendes Schwefeloxychlorid, $\mathrm{S_2O_5Cl_2}$, erhält; erhitzt man das Gemenge im Wasserbade und leitet man das Gas durch eine auf —10° abgekühlte U-Röhre, so kann man in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge Chlorkohlenoxyd sammeln. Erhitzt man *Einfach-Chlorkohlenstoff*, $\mathrm{C_2Cl_4}$, mit Schwefelsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 150°, so erhält man nach M. Prudhomme schweflige Säure und *Perchloraldehyd* (Trichloracetylchlorür): $\mathrm{2C_2Cl_4 + S_2O_6 = 2C_2Cl_4O + S_2O_4}$. Die Reaction erfolgt auch in der Kälte (langsam). Das Product siedet bei 118° und wird durch Wasser in Salzsäure und Trichloressigsäure zersetzt. Zwischen *Kohlenstoffsesquichlorid*, $\mathrm{C_2Cl_4Cl_2}$, und Schwefelsäureanhydrid tritt die Reaction erst über 100° (bei 150°) ein; man erhält gleichfalls Perchloraldehyd und bei 140° siedendes Schwefeloxychlorid, $\mathrm{S_2O_5Cl_2}$, neben einer sehr kleinen Menge schwefliger Säure. Ein Gemenge von Einfach-Chlorkohlenstoff und Schwefelsäureanhydrid setzt beim Stehen in einem unvollkommen geschlossenen Gefässe schöne, durchsichtige, vierseitige Prismen ab, welche *Chloräthionsäure* zu sein scheinen. *(C. r. LXX. 1137.)* — M. Prudhomme leitete einen langsamen Strom von *Acetylen in essigsaures Chlor*, das mit Essigsäureanhydrid verdünnt war (die Lösung enthielt 8—10 Grm. unterchlorige Säure in 35—40 Grm. Anhydrid); dabei wird das Acetylen unter Erwärmen absorbirt und die Flüssigkeit enthält Essigsäure und Chlormethyl: $\left.\begin{matrix}\mathrm{CO.CH_3}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \mathrm{CH_3Cl + CO_2}$. Das Acetylen bleibt entweder unverändert oder tritt in eine noch nicht isolirte Verbindung. Wendet man eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Chlor an (15 Grm. $\mathrm{Cl_2O}$ in 100 Anhydrid) und kühlt sie auf —10° ab, so wird das Acetylen ohne Bildung von viel Chlormethyl absorbirt, und Wasser scheidet aus der gesättigten Flüssigkeit eine etwas syrupöse Flüssigkeit ab, welche ziemlich stark und eigenthümlich aromatisch riecht und im Vacuum (2 Ctmr. Druck) bei 120° siedet. Sie hat die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_2}^{\mathrm{iv}}\\ \mathrm{2(C_2H_3O)}\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$ (gef. 34,25 p. c. C, 4,04 H, 33,17 Cl; ber. 33,48 C, 3,72 H, 33,02 Cl) und stellt eine Verbindung dar von 1 Molekül Acetylen mit 2 Molekülen essigsaurem Chlor; sie wäre demnach das Acetochlorhydrin eines vieratomigen Alkohols $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_2}\\ \mathrm{H_4}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_4}$. Kalilauge löst sie schnell beim Kochen. *(C. r. LXX. 1136.)* — F. A. Flückiger empfiehlt zur *Reindarstellung des Chloralhydrats*, dasselbe aus Schwefelkohlenstoff umzukrystallisiren; bei 15—18° lösen 45 Thl. Schwefelkohlenstoff 1 Thl. Chloralhydrat; aus dieser Lösung krystallisirt es in schönen, selbst zolllangen Krystallen. 1 Thl. Chloralhydrat löst sich bei 30—40° in 5—6 Thl. Terpentinöl. *(N. Jahrb. Pharm. XXXIII. 200.)* — Mit Bezug auf die Beobachtungen von L. Henry *(C.-Bl. 1870. 242. 291)* über Glycerinabkömmlinge theilt B. Tollens mit, dass er das Chlor- und Bromadditionsproduct des *Allylalkohols* in völliger Reinheit erhalten habe; letzteres siedet im Vacuum bei 115—120°.

Auch Jod bildet mit Allylalkohol eine farblose schwere Verbindung. Das Chlorür und das Bromür liefern mit Natriumamalgam eine alle Eigenschaften des Allylalkohols zeigende Flüssigkeit. Mit Wasserstoff abgebenden Substanzen liefert der Allylalkohol weder Propyl-, noch Isopropylalkohol. Natriumamalgam entwickelt bei Gegenwart und bei Abwesenheit des Allylalkohols dieselbe Menge Wasserstoff; der mit Zink und Schwefelsäure behandelte Alkohol gab mit Phosphorbromür ein bei 69—72° siedendes Bromür, C_3H_5Br, mit Jod und Phosphor ein bei 89—93° siedendes Jodür, C_3H_7J; Salzsäure und Zinn gaben dasselbe Resultat. — Bei der Darstellung von Allylalkohol aus Glycerin und Oxalsäure *(C.-Bl. 1870. 4)* kann eine sehr geringe Menge in der Oxalsäure enthaltenes Alkali die Ausbeute sehr verringern oder ganz aufheben; man muss daher 0,5—1 p. c. der Oxalsäure durch Salzsäure oder Salmiak ersetzen, um 20—25 p. c. Ausbeute zu erhalten. Die Bildung von Allylalkohol steht in genauem Verhältnisse zur Entwickelung von Kohlensäure oberhalb 200°. Freie Schwefelsäure, sowie grössere Mengen Salzsäure müssen vermieden werden; letztere giebt Anlass zur Bildung von *Monoallylin*, $C_3H_5 \begin{cases}(OH)_2\\ OC_3H_5\end{cases}$, einer gegen 240° unter theilweiser Zersetzung siedenden Flüssigkeit. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 267.)*

B. H. Langermarck erhitzte 10 Thl. *Brenzweinsäure*, $C_5H_8O_4$, 24 Thl. (2 Mol.) *Brom* und 10 Wasser auf 120°, bis die braunen Dämpfe verschwunden waren (2 St.); filtrirte nach dem Erkalten die gebildeten Krystalle von der Flüssigkeit (durch Glaspulver) ab, wusch mit wenig Wasser und vermischte das Filtrat mit 4—5 Vol. Wasser; die Flüssigkeit setzte lange, weisse, nadelförmige Krystalle ab, die, aus Aether umkrystallisirt, sich nicht in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und in Aether lösen, bei 74,5° schmelzen und durch warme Kalilauge in Bromoform und Oxalsäure zersetzt wurden; sie waren *Bromoxaform* (Cahours) oder *Pentabrom-Methylacetat* (Cloez), $C_3HBr_5O_2$. — Aether, mit welchem die vom Bromoxaform getrennte Flüssigkeit geschüttelt wurde, entzog dieser *Monobromcitraconsäure-Anhydrid*, $C_5H_3BrO_3$, aus welchem auch die zuerst abgeschiedenen Krystalle bestanden. Die aus Wasser und aus Aether umkrystallisirten Blätter schmolzen bei 97,5—98°, siedeten bei 220°; es verflüchtigte sich wenig unter dem Schmelzpunkt, destillirte mit Wasserdämpfen, sowie für sich unzersetzt bei vorsichtigem Erhitzen. Die wässrige Lösung reagirte sauer und zersetzte Alkalicarbonate. Aus conc. Bromwasserstoffsäure krystallisirt es in perlglänzenden, flachen, länglichen, sechsseitigen (rhombischen) Tafeln. In heissem Wasser schmelzen sie, ehe sie sich lösen, lösen sich auch in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, besitzen einen eigenthümlichen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Dieses Anhydrid bildet sich vielleicht aus Dibrom-Brenzweinsäure, $C_5H_6Br_2O_4$ (die aber nicht nachweisbar war), unter Abspaltung von HBr und H_2O. *Monobromcitraconsaures Kalium* erhält man durch Eindampfen einer mit kohlensaurem Kalium gesättigten Lösung des Anhydrids und Extrahiren mit Weingeist; weisse, krystallinische, zerfliessliche Masse, leicht löslich in Wasser, wenig in Weingeist, fast gar nicht in absolutem Alkohol. Das Ammoniumsalz, $C_5H_3BrO_4(NH_4)_2$, weisse Krystallmasse, wasserfrei, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und in absol. Alkohol. Das Bariumsalz, $C_5H_3BrO_4Ba$, durch Fällen des Ammoniumsalzes erhalten, scheidet sich erst nach einiger Zeit ab; Krystallpulver (Prismen-Büschel), schwer löslich in Wasser, leicht in Säuren. Das Calciumsalz (mit $2H_2O$), voluminöse weisse krystallinische Masse, fällt auf Zusatz von viel Alkohol zu der mit Chlorcalcium vermischten Lösung des Ammoniumsalzes, beginnt erst bei 140° Wasser zu verlieren, giebt es vollständig bei 160° ab, zersetzt sich noch nicht bei 180°. Das Silbersalz (wasserfrei) bildet einen weissen flockigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag, löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Salpetersäure und in Ammoniak, schwärzt sich bei 100° unter Zersetzung, schwindet beim Erhitzen mit Wasser zusammen und färbt sich braun (unterscheidet sich hierin von dem Silbersalze der Monobromcitraconsäure von Kekulé); das Filtrat setzt wenig braunes Salz in mikroskopischen Prismen ab. Durch Wasser und Natriumamalgam wird das Bromcitraconsäure-Anhydrid theilweise in Brenzweinsäure verwandelt. — Bei der Einwirkung von Brom auf Brenzweinsäure entstehen noch: 1) eine fast farblose Säure, welche, wie auch ihre Salze, der Bromcitraconsäure sehr ähnlich ist; sie scheint weniger O zu enthalten, schmilzt leichter und zersetzt sich bei der Siedetemperatur des Anhydrids unter Abgabe von Kohle und HBr; 2) ein dunkler theerartiger Körper von heftigem Geruche lässt sich durch Neutralisiren mit Pottasche isoliren, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, conc. Kalilauge, conc. Bromwasserstoffsäure, und ist wahrscheinlich durch gänzliche Zerstörung eines kleinen Theils Brenzweinsäure entstanden; 3) eine kleine Menge Bromoform (von unreinem Brom stammend). Trocknes Brom bildet mit Brenzweinsäure (bei höchstens 100°) gleichfalls Bromcitraconsäure-Anhydrid (50 p. c. der berechneten Menge). Brom wirkt bei Gegenwart von Wasser auf brenzweinsaures Silber in der Kälte nur langsam ein, leicht im Wasserbade unter Abscheidung von AgBr und wenig Kohlensäure; in Lösung bleibt nur Brenzweinsäure. Trocknes Brom giebt mit brenzweinsaurem Silber Brenzweinsäure und Brenzweinsäure-Anhydrid. Erhitzt man Brenzweinsäure blos mit 1 Mol. Brom und Wasser), so bildet sich gleichfalls nur Monobrom-Citraconsäure-Anhydrid und die (Hälfte der angewandten Brenzweinsäure bleibt unverändert; Aether löst das Anhydrid

und lässt die Brenzweinsäure zurück. Lässt man gleiche Mol. Brom und Brenzweinsäure ohne Wasser auf einander einwirken, so bleibt die Reaction die gleiche; das Anhydrid ist aber in eine dicke, schwarze, schmierige Masse eingeschlossen. SWARTS dagegen giebt an, aus Brom und Brenzweinsäure Brombrenzweinsäure erhalten zu haben; vielleicht war dies der Fall, weil SWARTS mit anderer (aus Itaconsäure bereiteter) Brenzweinsäure gearbeitet hat. — Sollen 3—5 Mol. Brom auf 1 Mol. Brenzweinsäure bei Gegenwart von Wasser einwirken, so erhitzt man erst 3 St. auf 120°, lässt erkalten, schüttelt gut durch und erhitzt noch auf 150°, bis der Dampf in der Röhrenspitze blos hellroth erscheint; verfährt man anders, so tritt Verkohlung oder noch leichter Explosion ein; es entweicht viel Kohlensäure und Bromwasserstoff und es scheidet sich ein fester weisser Körper ab, der nach dem Waschen mit Wasser aus Wasser in hexagonalen Prismen, $Ɵ_5H_5BrƟ_4$, *Tribrombrenzweinsäure*, krystallisirt; schmilzt noch nicht bei 240° und sublimirt in höherer Temperatur ohne zu schmelzen. Das Silbersalz, $Ɵ_5H_3Br_3Ɵ_4.Ag_2$, durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung mit schwefelsaurem Silber erhalten, bildet einen weissen, in Wasser unlöslichen, lichtbeständigen Niederschlag. Das Kaliumsalz ist eine amorphe glasartige, in Wasser leicht lösliche Masse. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 299.)*

R. SCHMITT und H. VON GEHREN haben *Fluorbenzoësäure* und *Fluorbenzol* dargestellt. Die Verfasser erwärmten (10—15 Gramm) Diazo-Amidobenzoësäure mit (200 Cubik-Centim.) stark rauchender Flusssäure gelinde in einer Platinschale bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung, pressten die beim Erkalten fast vollständig auskrystallisirte Fluorbenzoësäure, $Ɵ_7H_5FlƟ_2$, ab und krystallisirten sie aus Wasser und aus Aether um. Sie gleicht in ihren äusseren Eigenschaften sehr der Benzoesäure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in prachtvoll perlglänzenden, schiefen, rhombischen Prismen, schmeckt eigenthümlich süss, verflüchtigt sich schon im Wasserbade, auch leicht mit Wasserdämpfen, schmilzt bei 182° und erstarrt bei 170°, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, leicht auch in Alkohol und in Aether. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer und zersetzt Carbonate mit grösster Leichtigkeit. Glas greift sie nicht an. Sie ist sehr beständig, löst sich in conc. Schwefelsäure und verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne Zersetzung; conc. Salpetersäure verwandelt sie bei längerem Kochen in *Nitrofluorbenzoësäure* (gelbe Nadeln). (Gef. 59,74 p. c. Ɵ und 4,05 H, 59,70 Ɵ und 4,16 H; ber. 60,0 Ɵ und 3,6 H). Sie bildet mit den Metallen nur neutrale Salze, welche meist alle in kaltem oder heissem Wasser löslich sind und gut krystallisiren. Das Silbersalz (wasserfrei) wird erhalten durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Säure mit salpetersaurem Silber und Krystallisiren des krystallinischen Niederschlags aus heissem Wasser; gelbliche Krystallblättchen (gef. 34,2 p. c. Ɵ, 2,2 H, 43,63 Ag; ber. 34,0 Ɵ, 1,61 H, 43,64 Ag). Das Calciumsalz (mit 3 aq.), erhalten durch Sättigen der Lösung mit kohlensaurem Kalk und Abdampfen; schöne, in Wasser sehr leicht lösliche Prismen; entwickelt beim Glühen mit überschüssigem Kalk Fluorbenzol, so dass sich der Fluorgehalt nicht genau bestimmen liess (gef. 14,28 p. c. $H_2Ɵ$, ber. 14,5; gef. 52,2 p. c. Ɵ, 3,0 H, 9,6 Fl, 12,54 Ca; ber. 52,82 Ɵ, 2,51 H, 11,95 Fl, 12,57 Ca). Das Bariumsalz (mit 2 aq.) bildet feine glänzende Prismen (gef. 14,65 p. c., ber. 14,81 $H_2Ɵ$; ber. 40,18 Ɵ, 2,48 H, 32,66 Ba, ber. 40,48 Ɵ, 1,92 H, 33,0 Ba). Ihr Aether entsteht leicht durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure; Wasser fällt ihn als ölige, bald erstarrende Flüssigkeit; riecht ähnlich dem Benzoësäureäther, destillirt unzersetzt, löst sich in nicht unerheblicher Menge in Wasser. Zur Darstellung des *Fluorbenzols*, $Ɵ_6H_5Fl$, wurde fluorbenzoësaures Calcium mit 4,3 Thl. Calciumhydrat in Mengen von 10 Grm. destillirt, das wasserhaltige Destillat mit Chlorcalcium entwässert und fractionirt; es entstehen dabei nicht unerhebliche Mengen fremder flüchtiger Substanzen. Das nicht ganz reine Fluorbenzol siedet bei 180—183°, erstarrt aber sofort in der Vorlage zu einer schuppigen, sich fettig anfühlenden, stark benzolartig riechenden Masse, schmilzt bei 40°, brennt mit stark russender Flamme ohne charakteristische Flammenreaction, löst sich leicht in Aether und in Alkohol, nicht in Wasser, ist schwerer als Wasser (gef. 77,3 p. c. Ɵ und 6,5 H, 77,4 Ɵ und 6,5 H; ber. 75,00 Ɵ und 5,21 H), Dampfdichte gef. 100,2, ber. 96. *(J. pr. Ch. [2] I. 394.)*

TH. KEMPF beschreibt seine Versuche zur Darstellung des (chlorkohlensauren) *carbaminsauren* und *kohlensauren Phenols* (vgl. *C.-Bl. 1870. 66. 2*). Im carbaminsauren Phenol wurde gef. 61,62 p. c. Ɵ, 5,43 H, 10,40 N (ber. 61,31 Ɵ, 5,11 H, 10,22 N), im kohlensauren Phenol gef. 73,03 Ɵ und 4,90 H (ber. 72,89 Ɵ und 4,67 H). Das kohlensaure Phenol löst sich in der Kälte in einem Gemische von conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zu einer rothen Flüssigkeit, aus welcher Wasser hellgelbe Flocken fällt, die sich aus der Lösung in Benzol beim Verdunsten in hellgelben Warzen absetzen, *kohlensaures Dinitrophenol*, $[Ɵ_6H_3(NƟ_2)_2Ɵ]_2ƟƟ$, (gef. 39,82 Ɵ, 1,65 H, 14,09 N; ber. 39,59 Ɵ, 1,52 H, 14,21 N); schmilzt bei 125,5°, verbreitet beim Erhitzen stechend riechende Dämpfe und verkohlt, verpufft bei schnellem Erhitzen; löst sich in siedendem Wasser fast gar nicht, zersetzt sich aber bei anhaltendem Kochen oder Erhitzen mit Wasser auf 120—130° zu Kohlensäure und Dinitrophenol (Schmelzp. 114°), ist in absolutem Aether fast unlöslich, löst sich sehr leicht in Benzol; wasserhaltiger Weingeist löst es bei anhaltendem Kochen unter Zersetzung. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 120—130° bildet sich aus dem kohlensauren Dinitrophenol eine bei 85° schmelzende kry-

stallinische Masse; beim Erhitzen mit Barytwasser auf 110° giebt es kohlensauren und dinitrophenolsauren Baryt. — Das Product aus Chlorkohlensäure und Kresol, das in ähnlicher Weise erhalten wurde, wie das chlorkohlensaure Phenol, und ähnliche Eigenschaften besass, schied, als es in ätherischer Lösung mit Ammoniak behandelt wurde, Salmiak ab und setzte schöne Krystalle von *carbaminsaurem Kresol*, $CO\left\{\begin{matrix}H_2N\\ O.C_7H_7\end{matrix}\right.$ ab (gef. 63,83 p. c. C und 6,30 H; ber. 63,57 C und 5,98 H); krystallisirt aus heissem Wasser in grossen hellglänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen, schmilzt bei 125°, löst sich leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether, zersetzt sich beim Kochen mit conc Natronlauge zu Ammoniak, kohlensaurem Natron und Kieselnatrium. Kohlensaures Kresol konnte nicht erhalten werden; chlorkohlensaures Kresol giebt beim Erhitzen mit überschüssigem Kresol kein kohlensaures Kresol. — *Thymol* wird von Phosgen bei 140—150° nur schwierig angegriffen; das stechend riechende Product zersetzt sich leicht, giebt aber mit Ammoniak (in Aether) Krystalle — Mit *Bittermandelöl* gab bei 120—130° Phosgen *Chlorobenzol*, $C_6H_5.CCl_2H$ (und CO_2). Der Röhreninhalt wurde mit conc. Lösung von saurem schwefligsauren Natron geschüttelt und die weiche krystallinische Masse in Wasser gelöst, das zurückbleibende schwere Oel mit entwässertem Kupfervitriol gewaschen, getrocknet und rectificirt (Siedep. 204—208°; gef. 52,72 p. c. C, 4,06 H, 43,86 Cl; ber. 52,17 C, 3,73 H, 44,10 Cl; gab beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure Salzsäure und Benzaldehyd). — Auf *Essigsäurehydrat* wirkt Phosgen in der Kälte nicht ein, bei 110—120° entsteht *Chloracetyl* (Siedep. 50—60°, giebt mit Wasser Essigsäure, mit Alkohol Essigäther). — Bei mehrtägigem Erhitzen von Aceton mit flüssigem Phosgen auf 110—120° entstand eine geringe Menge einer bei 120—150° siedenden chlorhaltigen Flüssigkeit; Wroblevsky *(C.-Bl. 1868. 912)* erhielt aus gasförmigem Phosgen und Aceton Dichloraceton (Siedep. 120°). — Epichlorhydrin, Milchsäure, Schwefelkohlenstoff und die Mononitrophenole gaben keine befriedigenden Resultate. *(J. pr. Ch. [2] I. 402.)*

Kocht man *Chlorsalylsäure* (Schmelzp. 137°) längere Zeit mit überschüssigem Schwefelkalium und versetzt mit Salzsäure, so fällt nach H. Hübner und J. Upmann ein Gemenge von Schwefel und unveränderter Chlorsalylsäure; Carius *(Ann. Ch. Pharm., CXXIX. 11.)* hat angegeben, beim Eintragen des Products aus Phosphorchlorid und Salicylsäure „Monosulphosalicylsäure" erhalten zu haben. Die *Thihydrobenzoësäure* ($C_6H_4.SH.COOH$) haben Vff. durch Reduction der Sulphobenzoësäure erhalten. Zu Benzoësäure wurde Schwefelsäureanhydrid destillirt, bis die Säure zerflossen war, dann stark erwärmt, mit Wasser verdünnt, nach dem Erkalten filtrirt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei gesättigt, das Bleisalz (feine Nadeln, nach der Analyse $C_6H_4SO_2.O.CO.OPb$) in das Natronsalz verwandelt und dieses mit der doppelten Menge Phosphorchlorid erhitzt. Wasser fällt das Sulphobenzoësäurechlorid, eine in Wasser unlösliche, auch bei starker Kälte nicht erstarrende Flüssigkeit, die sich durch Kochen mit Wasser nicht oder nur sehr langsam zersetzt. Beim Behandeln des Chlorids mit Zinn und Salzsäure schieden sich krystallinische weisse Massen aus, die aus ammoniakalischer Lösung durch Salzsäure gefällt und aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt wurden: Thihydrobenzoësäure. In Wasser kaum, in Alkohol schwer löslich, zarte kurze Nadeln, Schmelzp. 242—244°. Das Ammoniumsalz, $C_6H_4.SH.COONH_4 + H_2O$, bildet sich beim Uebergiessen der Säure mit Ammoniak, scheidet sich beim Eindampfen körnig-krystallinisch ab, löslich in Alkohol und in Wasser. Das Bariumsalz $(C_6H_4SH\,COO)_2Ba + 2^1/_2H_2O$, scheidet sich in kleinen weissen, prismatischen Nadeln aus, wenn man zu der sehr verdünnten kochenden Lösung des Ammoniumsalzes so lange Chlorbarium setzt, bis ein Niederschlag entsteht; in Wasser sehr schwer löslich. Das Calciumsalz (mit $3H_2O$), wie das Bariumsalz dargestellt, bildet eine hellgelbe, körnig-krystallinische, das Zinksalz eine schwach röthliche, körnig-krystallinische Masse, das Bleisalz einen weissen amorphen, in Wasser völlig unlöslichen Niederschlag. Die Thihydrobenzoësäure entfärbt (2 Aeq.) Brom in Wasser sofort unter Bildung von HBr, während eine Säure von der Zusammensetzung wie die Thihydrobenzoësäure, aber von etwas anderen Eigenschaften, vielleicht Dithiobenzoësäure, $(C_6H_4)_2S_2(COOH)_2$, zurückbleibt. Die *Metabromthihydrobenzoësäure*, $C_6H_3Br.SH.COOH$, aus Brombenzoësäure in derselben Weise dargestellt wie die Thihydrobenzoësäure, bildet kleine farblose Nadeln, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, schmilzt bei 254—256°. Die Mutterlauge dieser Säure schied nach dem Abdampfen auf Zusatz von Salzsäure weisse Flocken ab, die nach dem Behandeln mit Natriumamalgam eine Säure in langen haarähnlichen Krystallen gab. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 291.)*

* Glaser, C., Einige Derivate der Zimmtsäure: Phenylpropiolsäure *(C. Bl. 1869. 428)*, Acetenylbenzol *(a. a. O. 417.)*, Diacetenylphenyl, gechlorte u. gebrm. Styrole. *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 137.)* — *Die Sulphosäure des Ortho-Nitrotoluols (C.-Bl. 1870. 179.)* erhielten Beilstein und Kuhlberg durch gelindes Erwärmen des o-Nitrotoluols mit rauchender Schwefelsäure; ihr Bariumsalz, $(C_7H_6.NO_2\,SO_3)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in Warzen, löst sich zu 1,145 Thl. (trocken) in 100 Wasser von 17,5°; das Bleisalz (mit $2^1/_2H_2O$), körnige Krystalle, löst in wässriger Lösung viel Bleicarbonat, das durch Alkohol ausgefällt werden kann oder von dem man es nach dem Eindampfen durch wenig kaltes Wasser trennt; 100 Thl. Wasser lösen bei 18°

3,62 Thl. Die Mutterlaugen dieser Salze enthielten leichter lösliche Salze (unreine Salze? Salze einer isomeren Sulphosäure?) Das feste Para-Nitrotoluol giebt mit rauchender Schwefelsäure nur *eine* Sulphosäure. Die Säure giebt bei der Reduction mit Schwefelammonium *Orthoamido-Toluolsulphosäure* (wasserfrei); einmal aus Wasser auskrystallisirt, löst sie sich nur schwer in kaltem Wasser und aus der heissen Lösung scheidet sich beim Erkalten wenig aus; man muss die eingedampfte Lösung stark rühren. *γ-Dinitrotoluol*, durch Schütteln des o-Nitrotoluols mit höchst conc. Salpetersäure erhalten, schmilzt 10° tiefer als das gewöhnliche Dinitrotoluol; 100 Th. Schwefelkohlenstoff lösen vom γ-Dinitrotoluol 2,190 Th. bei 17°, vom gewöhnlichen 2,188. Das aus o-Nitrotoluol bereitete γ-Trinitrotoluol scheint denselben Schmelzp. zu haben, als das gewöhnliche, aber sich in Schwefelkohlenstoff etwas weniger zu lösen Beim Behandeln einer Lösung von Toluol in rauchender Schwefelsäure mit höchst conc. Salpetersäure erst in der Kälte, dann in der Wärme, entsteht unter sehr heftiger Reaction u. A. *Dinitrotoluol-Sulphosäure;* man verjagt die Salpetersäure und sättigt mit Blei; die mittleren Krystallisationen geben glänzende, schwachgelbe Schuppen $[C_7H_6(NO_2)_2SO_3]Pb + 3H_2O$, die von ihrem Krystallwasser über Schwefelsäure Nichts verlieren, im Vacuum $2H_2O$, in höherer Temperatur den Rest; 100 Thl. Wasser lösen bei 14,5° 2,64 Thl. wasserfreies Salz. Direct konnte Dinitrotoluol nicht mit SO_3 verbunden werden. Vff. geben noch eine Uebersicht der Eigenschaften des Nitrotoluols und der Nitrotoluolschwefelsäure der drei Reihen. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 298.)* — * Dreher, C. und R. Otto, *Quecksilberditolyl. (Ann. Ch. Pharm., CLIV. 171; C. Bl. 1870. 20.)* Verhalten des *Dibenzyls* in höherer Temperatur. *(Ann. 176; C. Bl. 21.)*. Umwandlung von *Thiophenol in Phenyldisulphid. (Ann. 178; C. Bl. 21.)* — * Otto, R. und A. Gruber, Sulphotoluid. *(Ann. 193; C. Bl. 50.)* — * Otto, R, Zwei isomere Pentachlorbenzole und Dichlorbenzolchlorid. *(Ann. 182; C. Bl. 50.)* * Quecksilberdinaphtyl. *(Ann. 188; C.-Bl. 21.)* — * Essigsäure-Quecksilbermonomethyl und Essigsäure-Quecksilbermonoäthyl. *(Ann. 198; C. Bl. 18.)* — Das β-Chlornaphtalin von Faust und Saame *(C.-Bl. 1869. 1028.)* hat sich nach A Faust als *Enneachlordinaphtalin,* $C_{20}H_7Cl_9$, erwiesen. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 297.)* — * Perkin, W. H., Das künstliche Alizarin. *(J. ch. Soc. [2] VIII. 133.)*

Reinen *Stickstoff* erhält man nach K. Knapp am leichtesten in einem starken Strome durch Kochen einer Lösung äquiv. Mengen von salpetrigs. Kali und Salmiak. *(J. pr. Ch. [2] I. 428).* — Um reines *Bromkalium* darzustellen, soll man nach Adrian das dazu verwendete Brom durch Waschen mit ätherhaltigem Wasser von Chlorbrom, durch Schütteln mit wenig Stärkekleister vom Jod befreien und dann destilliren; das Bromkalium soll durch Glühen vom broms. Kali befreit werden. Bobierre u. Herbelin befreien das Bromkalium vom Jod durch Kochen seiner conc. Lösung mit Brom. *(J. Pharm. chim., XI. 17. u. 166; Polyt. C. Bl. 1870. 777.)* — Uebergiesst man *übermangansaures Kali* mit englischer *Schwefelsäure*, so entwickeln sich nach Spiess violette Dämpfe und die Wand des Gefässes (und die aufgelegte Glasplatte) bedeckt sich mit einem braunschwarzen Sublimat. Das scheinbar krystallinische Sublimat zerfloss an der Luft, wurde beim Trocknen heller, löste sich nicht in Weingeist und in Chloroform, gab beim Glühen saure Dämpfe ohne schwarzes Sublimat und wurde dabei weiss, später röthlich; die weisse Masse löste sich in Wasser und gab mit Kalilauge einen weissen bald braun werdenden Niederschlag (Manganoxydul), mit Chlorbarium einen weissen (Schwefelsäure). Die ursprüngliche Masse färbte sich in Wasser braun, die Flüssigkeit setzte voluminöse braune Flocken ab (im Filtrat war Schwefelsäure und Manganoxydul nachweisbar, dagegen weder Chlor noch Kali), die sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung lösten, wobei die tief braune Flüssigkeit allmälig gelb und zuletzt farblos wurde; Schwefelsäure löste die Flocken unter Gasentwicklung mit der Farbe des Manganvitriols; sie bestanden demnach aus Mangansesquioxyd. *(J. pr. Ch. [2] I. 421.)* — Kolbe erinnert an die früheren Untersuchungen von Unverdorben *(Pogg. Ann. VII. 322.)* und von Wöhler *(Ann. Ch. Pharm. LXXXVI. 373.)* über denselben Gegenstand und ist geneigt, das Sublimat für mit etwas Schwefelsäure verunreinigte Uebermangansäure zu halten. *(a. a. O. 423.)* — *Gyps* wird nach H. Reinsch durch Dolomit (in Wasser) weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in Siedehitze zersetzt; dagegen bestätigt Vf. die Angabe über die Zersetzung des Gypses durch kohlensaures Ammoniak; sie ist vollständig und geht schon in der Kälte vor sich. Vf. schlägt vor, das so gewonnene schwefelsaure Ammoniak durch Erhitzen mit Kochsalz in Salmiak und Glaubersalz umzuwandeln. *(N. Jahrb. Pharm. XXXIII. 204.)* — *Aus Wasserglaslösung wird* nach F. A. Flückiger *Kieselsäure niedergeschlagen* durch die in Wasser am Leichtesten löslichen Salze des Kaliums, Natriums, Lithiums und Ammoniums, durch Ammoniak, Propylamin (nicht durch Coniin und Nicotin), Brom, Chlorgas (nicht durch Jod), Kreosot aus Buchentheer Phenol, Chloralhydrat, Hühnereiweiss, Leim (nicht Emulsin), kalkhaltiges Gummi (nicht durch Zucker, Dextrin, Glycerin, Harnstoff, Lösungen von Convovulin, Jalapin und Kolophonium in Kali.) *(N. Report. Pharm., XIX. 257.)* — Ein *Wasserstandsglas*, welches nach 3 monatl. Gebrauche angefressene Stellen zeigte, bestand nach R. Hasenclever aus 72,43 p. c. Kieselsäure, 9,92 Kalk, 14,86 Natron, 2,07 Eisenoxyd, Thonerde etc. (Fensterglas aus 71,94 Kiesels, 13,20 Kalk, 13,45 Natron, 1,12 Eisenoxyd etc.). Verf. findet die Ursache der Aetzung in dem starken Gehalte an Natron *(D. Ind. Ztg. 1870.*

225.) — *Bromzirkon*, $ZrBr_4$, erhält man nach E. Mellis, wenn man mit Zuckerkohle und Stärkemehl zu Kügelchen geformtes Zirkonoxyd in einem Strome an Kohlensäure und Brom lebhaft glüht; weisses, mikrokrystallinisches Pulver, verflüchtigt sich leicht über dem Gasbrenner, zersetzt sich heftig mit Wasser zu Zirkonoxybromid, $ZrBr_2\Theta$, ist hygroskopisch wird durch Wasserstoff bei heller Rothgluth nicht zu einer bromärmeren Verbindung reducirt. Zirkonoxybromid. durch Verdunsten einer wässrigen Lösung des Bromids zur Trockne erhalten, bildet sehr schöne durchsichtige nadelförmige Krystalle. Das *Zirkonoxychlorid* von Hermann ist $ZrCl_2\Theta + 4\frac{1}{2}H_2\Theta$ (nicht $9H_2\Theta$). Eine Verbindung von Zirkon mit Jod konnte nicht erhalten werden, weder beim Erhitzen von Zirkon in Bromdampf, noch durch Zersetzen von Zirkonbromid mit Jodkalium, noch durch Verdunsten einer Lösung von Zirkonoxyd in conc. Jodwasserstoffsäure. Bei zweistündigem Erhitzen von 1 Thl. Zirkonpulver mit 5 Kryolith, 1 Aluminium und 10 Chlor-Kalium-Natrium zu Weissgluth und Behandeln mit verdünnter Salzsäure, erhält man neben fein vertheiltem krystallinischen Silicium verhältnissmässig grosse blätterige Krystalle von $ZrAl_3$ (oder Zr_2Al_6Si). Beim Schmelzen von Zirkon mit Natriumcarbonat und Ausziehen der Schmelze mit heissem Wasser wurde die Verbindung $8\,Zr\Theta_2,Si\Theta_2,Na_2\Theta + 11\,H_2\Theta$ erhalten; kohlensaures Kali löste eine Verbindung von der Zusammensetzung $Zr\Theta_2.K_2\Theta_2Si\Theta_2$ oder $ZrSi\Theta_4 + K_2Si\Theta_3$. *(Ztschr. Ch. [2.] VI. 296.)*

Fr. v. Kobell beschreibt ein neues Mineral aus der Leuchtenberg'schen Sammlung (Fundort die Nischne-Tagilskischen Gruben am Ural), *Rabdionit* (von ῥαβδίον, Stäbchen). Getraufte Stäbchen von schwarzer Farbe, matt, beim Reiben mit dem Finger metallischen Fettglanz annehmend, sehr weich und abfärbend. Das feine Pulver dunkelbraun. Dichte des groben Pulvers 2,80. Schmilzt vor dem Löthrohre ruhig zu einer stahlgrauen, auf die Magnetnadel wirkenden Kugel (wirkt vor dem Schmelzen nicht auf die Magnetnadel). Die Analyse führte zu der Formel (CuO, MnO, CoO) $(Fe_2O_3,Mn_2O_3) + 2HO$ (gef. 45,00 Fe_2O_3, 13,01—14 Mn_2O_3, 1,40 Al_2O_3, 14,00 CuO, 7,61 MnO, 5,10 CoO, 13,50 HO). Das Mineral hat grosse Aehnlichkeit mit dem Asbolan, unterscheidet sich von ihm aber durch seinen bedeutenden Gehalt an Eisenoxyd und durch die Schmelzbarkeit. — In einem *Asbolan* von Salfeld fand Vf. Spuren *Lithion*. *(J. pr. Ch. [2.] I. 423.)*. — Campbell, A., der californische Borox. *(Chem. News. XXI. 91.)* — In der *Belvedra-Quelle* bei Chur fand A Husemann in 1000 Thl. 0,020 Chlornatrium, 0,027 schwefels. Kali, 0,067 schwefels. Natron, 0,164 kohlens. Natron, 0,087 kohlens. Kalk, 0,008 kohlens. Eisenoxydul, 0,013 Kieselsäure, Spuren phosphors. Thonerde, kohlens. Manganoxydul, Jodnatrium, 0,509 halbfreie und 1,292 ganz freie Kohlensäure. *(N. Jahrb. Pharm., XXXIII. 198.)* — Aus Beobachtungen von L. Aubry, über den *schwankenden Gehalt des Wassers an festen Bestandtheilen aus verschiedenen Brunnen* Münchens folgt, dass der Gehalt des Brunnenwassers an festen Theilen nicht durchgehends mit der Regenmenge zunimmt, wie früher A. Wagner gefunden hatte, und dass er abnimmt, je vorzüglicher die im Bereiche der Brunnen liegenden Kanäle gespült werden. *(Ztschr. Biol. VI. 285.)* — Lintner, und Go. Holzner, Trinkwasser und Boden der Cavallerie-Caserne zu Neustift. *(Ztschr. Biol. VI. 29.)* — *Treutler, C., Versuche über Löslichmachen des im Boden absorbirten Kalis. *(Landw. Versuchsst. XII. 184.)* — Freytag, Einwirkung des Leuchtgases auf Pflanzen. *(D. Ind. Ztg. 1870. 85.)* — Lenz, L., *Analysen von Getreidesamen* (Hafer, Gerste, Roggen, Weizen) *und einiger Futtermittel* (Maisschrot, Zuckerrübenpresslinge, Grünmais, Maisschlempe, Oelkuchen, Moharheu, Topinambur etc.) *(Landw. Versuchsst. XII. 344.)* —M. Siewert hat aus den Samen der Lupine eine krystallisirende, bei 261° siedende Basis, $C_{20}H_{21}NO_2$ (Dimethylconydrin oder Aethylconidrin) dargestellt, welche ein vertretbares Wasserstoffatom enthält; ein nicht krystallisirender, bei 306—310° siedender Theil besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge mehrerer Basen ($C_{14}H_{15}NO_2$ und $C_{16}H_{17}NO_2$); ob kleine Mengen Coniin und Methylconidrin ursprünglich vorhanden waren, blieb ungewiss. *(Landw. Versuchsst XII. 306 und 321.)* — Zantedeschi, Ueber die Sand-Wolken, -Nebel und -Regen in Italien 1869. *(C. r. LXX. 1124.)*

* Stohmann, F., Ueber den Umsatz der Eiweissstoffe im Körper des Wiederkäuers. *(Landw. Versuchsst. XII. 396.)* — * Voit, C., Einfluss der Kohlenhydrate auf den Eiweissverbrauch im Körper *(Ztschr. Biol. V. 431.)* — * Bischoff, E., Versuche über die Ernährung mit Brod. *(Ztschr. Biol. V. 452.)* — * Kühn, G., R. Biedermann und A. Striedter, Versuche über den Einfluss der Ernährung auf die Milchproduction. *(Landw. Versuchsst. XII. 114.)* — * Kühn, G. und M. Fleischer, Versuche über den Einfluss wechselnder Ernährung auf die Milchproduction und über die Ausnutzung des Rauhfutters u. s. w. *(a. a. O. 241 und 351.)* — * Stohmann, F., R. Freibling und A. Rost, Ueber die Ernährungsvorgänge des Milch producirenden Thiers. *(Ztschr. Biol. VI. 204.)* — * Henneberg, W., E. Schulze, M. Märker und L. Busse, Untersuchungen über die Respiration des volljährigen Schafs beim Erhaltungsfutter. *(C. Bl. med. Wiss., VIII. 353 und 369.)* -- * Subbotin, V., Zur Physiologie des Fettgewebes. *(Ztschr. Biol. VI. 73.)* — Mohr, Fr., Gegengifte. *(N. Rep. Pharm., XIX. 268.)* Leared, Arthur, Ueber das Vorkommen von Sulphocyaniden in Blut und Harn. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 16.)* — Nachdem Huizinga gezeigt hat, dass sauer reagirendes Blut durch Wasserstoffsuperoxyd eben so gebräunt wird wie *blausäure*haltiges, macht Schönn darauf aufmerksam, dass sich Schwefelammonium enthaltendes Blut ebenso verhält, und dass unter

Umständen dann selbst das Spectroskap keinen Unterschied zwischen blausäure- und schwefelammoniumhaltigem Blute nachweist. *(C. Bl. med. Wiss. VIII. 340.)* — Nasse, O., die Ozonreactionen und der Sauerstoff im thierischen Organismus. (*Arch. Physiol. III. 204.*) — Aus *Excrementen* und *Schleussenwässern* will Tessié du Motay das Ammoniak durch Zusatz von löslichen phosphosauren Salzen und Magnesiasalzen niederschlagen; der Harnstoff soll durch Gährung vorher in kohlensaures Ammoniak übergehen und dieses durch ein Baryt- oder Kalksalz zerlegt werden. Die Phosphorsäure fällt du Motay durch Ammoniak- und Magnesiasalze, das Kali durch kieselflusssaure Thonerde; letztere fällt gallertiges kieselflusssaures Kali und die schwefelsaure Thonerde oder das Chloraluminium, die sich dabei bilden, die organische Substanz. *(D. Ind. Ztg. 1870. 225.)*

Dürre, E. F., Theoretischer Vergleich der verschiedenen zum Umschmelzen des Roheisens angewandten Oefen. *(B.- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 195.)* — Gruner, L., Untersuchung des Heaton'schen Processes. *(B.- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 198.)* — Giraud, Ch., und J. Poulain, Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl aus Natrium- oder Kaliumeisen. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 225.)* — Morin, Ueber die Oefen aus schwerschmelzbarer Masse von Müller u. Comp. in Ivry. *(C. r. LXX. 1115.)* — Daubié, Verzinnen von Eisendraht auf kaltem Wege. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 228.)* — J. Huck giebt eine Vorschrift zur Gewinnung von *Cäment aus Hohofenschlacken.* Die dazu geeigneten Schlacken müssen mit verdünnter Säure stark gelatiniren. Man behandelt 1 Thl. fein gepulverter Schlacke mit 2 Thl. eines Gemisches Salzsäure (35 p. c. HCl) und Wasser, wäscht die löslichen Chloride aus der dickgewordenen Masse aus, trocknet den Rückstand und mahlt ihn fein; von dem Pulver wird 1 Thl. mit 9 Thl. fein gemahlener Schlacke vermischt. *(Vjhrschr. techn. Ch. 1869. 302; Polyt. C.-Bl. 1870. 778.)* — *Cäment aus Eisenschlacken* fertigt A. Warner durch Mahlen eines Gemenges von 350 Thl. Gyps, 150 Thl. Eisenschlacken und 14 Thl. phosphorsaurem Kalk. *(Gén. ind. XXXIX. 272. D. Ind.-Ztg. 1870. 225.)* — Jacobi, R., Entzündungstemperatur des Petroleums. *(Polyt. J., CXCV. 379.)* — Neue Sicherheitslampe (Platindrahtnetz). *(Mech. Mag. 1870. 138; Polyt. C.-Bl. 1870. 771.)* — Seyferth, A., Anwendung der schwefligen Säure in der Zuckerfabrikation. *(Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind.; D. Ind.-Ztg. 1870. 223; vgl. C.-Bl. 1870, 296.)* — Schaar, Ed., Conserviren des Hopfens durch Eis. *(Bayr. Bierbr.; D. Ind.-Ztg. 1870, 228.)* — Fleck, Conserviren des Bieres für den Seetransport (durch $^1/_2$st. Erwärmen in geschlossenen Flaschen auf 50°). *(Der Bierbrauer 1870. No. 3; Polyt. C.-Bl. 1870. 766.)* — Einen *weissen Firniss* zum Lackiren von Bildern etc. erhält man nach L. Zinn durch Lösen von 10 Loth Sandarac, 4 Loth Mastix und $^1/_2$ Loth Kampher in 3 Quart 90proc. Weingeist. *(Gew.-Bl. 1870. 15; Polyt. Notizbl. XXV. 174.)* — Eine *Anstrichfarbe aus Blanc fixe* erhält man durch Mischen einer Lösung von 4 Unzen Leim in 1 Quart Wasser mit 6—8 Pfd. in heissem Wasser angerührtem Bl. f. *(Polyt. Notizbl. XXV. 160.)* — Das *Bleiweiss*, welches *mit Oel* zu Anstrichfarben verarbeitet werden soll, lässt Bradley nicht mehr trocken, sondern nass mit dem Oele zusammenmischen; das Wasser wird durch Stampfen verdrängt. Bei diesem Verfahren leiden die Arbeiter nicht durch den Bleiweissstaub. *(Monit. sc.; Polyt. C.-Bl. 1870. 571.)* — Eine neue *Buchdruckfarbe* wollen F. Kircher und E. Ebner darstellen durch Verreiben von gerbsaurem oder gallussaurem Eisenoxyd mit Leinölfirniss. *(Polit. Notizbl. XXV. 176.)* — Zur *Entfernung von Silberflecken von den Händen* empfiehlt H. Hager, sie erst mit Aetzlauge, dann mit 25proc. Salpetersäure zu benetzen, dann mit Jodkalium zu betupfen und mit Ammoniak abzuwaschen. Jakobsen schlägt vor, den Fleck nach einander mit übermangansaurem Kali, Salzsäure und Ammoniak zu behandeln. *(Pharmac. Centr.-Halle, 1870. No. 2; Polyt. C. Bl. 1870. 774.)* — Um *gelb gewordenes Elfenbein wieder weiss zu machen*, kocht es Peinemann in dünner Kalkmilch. *(Gew.-Bl. 1870. 11; Polyt. C.-Bl. 1870. 783; Pol. N.-Bl. XXV. 160.)* — Zum *Zusammenleimen* bedient sich P. S. Conner der Mischung einer Lösung von 1 Thl. Kautschuck in 4 Thl. Benzol mit etwa derselben Menge einer Lösung von 1 Thl. Schellack in $1^1/_2$ Thl. Alkohol. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 228.)*

Ueber die Constitution der leuchtenden Spectra,

von

Lecoq de Boisbaudran.

(Schluss.)

24) *Stickstoff.* — Ich stellte das Stickstoffspectrum dar, indem ich einen kleinen Inductionsfunken in freier Luft zwischen zwei Platindrähten überschlagen liess. Das Spectrum des positiven Funkenendes ist ausschliesslich durch Stickstoff erzeugt und besteht aus schattirten Streifen, welche sehr bestimmt im Roth, Gelb, Blau und Violet, aber verwaschen und schwer zu messen im Grün sind. Eine erste Reihe umfasst rothe, gelbe und grüne Streifen, von denen jeder aus zwei nebligen Linien besteht, deren Unterschiede in der Wellenlänge ungefähr $1^1/_2$—$1^3/_4$ Milliontel Millim. be-

trägt. (In der Region des Gelb.) Die Elemente der rothen Streifen sind weniger unterscheidbar. Einer zweiten Reihe gehören grüne, blaue und violette Streifen an, welche an ihrer wenigst brechbaren Seite zuerst eine neblige Linie und dann ein nebliges Licht haben, das rasch in dem Maasse abnimmt, wie seine Entfernung von der Hauptlinie zunimmt. Mit Hülfe kräftiger Instrumente haben Plücker und Hittorf in diesem schattirten Lichte, welches die Hauptlinie in Blau und Violet begleitet, gegen 34 Linien zählen können. Sie haben ferner bemerkt, dass diese 34 Linien untereinander nahezu in gleichen Abständen stehen,* und da sie mit Prismen beobachteten, so nähern sich diese Linien, auf Wellenlängen reducirt, unter einander in dem Maasse, wie sie sich von der hellsten Linie entfernen. Jeder schattirte Streifen des Stickstoffs ist daher ein Spectrum vom zweiten Grade, und die Stellung des Maximums der Helligkeit zeigt an, dass das Molekül in demselben Sinne rotirt, wie es seine erste Bahn durchläuft.

Um die Wellenlängen zu bestimmen, habe ich für die Reihe der rothen und gelben Streifen das Centrum der beiden Linien und für die der schattirten blauen und violetten das Centrum der Hauptlinie, die die linke Seite des Streifens bildet, gemessen. Für die weniger bestimmten Linien des Grün wurde entweder das Centrum oder der linke Rand genommen, je nachdem die Linie zu dem Typus der Doppellinien zu gehören schien, oder eine Lichtabschwächung nach der rechten Seite darauf hindeutete, dass man es mit einem ähnlichen Streifen wie im Violet zu thun habe. Die genauere Messung der Wellenlängen des Stickstoffs ist eine delicate Sache, wegen der Schwäche vieler Linien und der Nebulosität aller. Selbst nachdem die Messungen oft wiederholt waren, musste man sich schliesslich doch mit einer mittleren Annäherung auf $^1/_3$ oder $^1/_2$, in einigen sehr wenigen Fällen sogar von 1 Milliontel Mmtr. begnügen. Folgendes sind die Resultate:

674,8	Mitte		582,9	Mitte; stärker am negativen Pole
668,1	„		530,1	linker Rand
660,3	„		522,2	Mitte
652,4	„		517,6	linker Rand
644,8	„		506,4	„ „
637,5	„	gegen	502,4	leichte Verstärkung des Grundes
630,6	„		497,4	linker Rand
623,3	„		491,6	Linie des linken Randes
617,1	„	θ	481,5	„ „ „ „
610,8	„	ι	492,5	„ „ „ „
604,8	„	η	{466,3	465,3 Mitte zweier Linien abgeschwächt nach rechts.
599,4	„		464,4}	
594,3	„	ε	457,6	Linie des linken Randes
589,1	„	δ	449,2	„ „ „ „
583,9	„	ζ	441,4	„ „ „ „
579,0	„	α	434,3	„ „ „ „
573,7	„	β	426,9	„ „ „ „
569,5	„	γ	420,0	„ „ „ „
565,0	„		413,9	„ „ „ „
560,0	„		409,3	„ „ „ „
555,6	„		406,1	„ „ „ „
545,7	„		399,7	„ „ „ „

Wenn man die Verhältnisse berechnet, welche zwischen diesen verschiedenen Linien existiren, so findet man, dass das Verhältniss 3 : 4 sich häufig wiederholt, wodurch man zu der wahrscheinlichen Annahme geführt wird, dass das ganze Spectrum aus zwei harmonischen Klängen besteht, von denen der eine durch die Doppellinien und der andere durch die nach rechts abschattirten Streifen gebildet wird. Die Existenz des Verhältnisses 3 : 4 ist nicht die einzige Thatsache, welche zu der Annahme von zwei verschiedenen Klängen führt. Plücker und Hittorf theilen mit, dass sie das Spectrum der rothen und gelben Linien sowie das der blauen und violetten Linien getrennt erhalten haben: das erste bei niedrigerer Temperatur, das zweite bei höherer. Dies muss so sein, wenn die beiden partiellen Spectren harmonische Klänge sind.** Ferner nehmen trotz einiger Unregelmässigkeiten die mittleren Entfernungen zweier aufeinanderfolgenden Linien gegen das Violet hin ab, und zwar auf eine in beiden Theilen des Spectrums unabhängige Weise; so sind die ersten Linien des vierten harmonischen Klanges weiter von einander entfernt, als die letzten des dritten, obgleich sie in demselben Theile der Lichtscala gelegen sind. Endlich wiederholt sich die Unregel-

* In einem gewöhnlichen Spectroskop erscheinen die Hauptlinien des Stickstoffspectrums ebenfalls nahezu gleichweit abstehend, was nur daher rührt, dass die Annäherung langsam ist. Ich sehe es als wahrscheinlich an, dass die Zahl und die Vertheilung der Streifen eines jeden harmonischen Klanges in einer sehr innigen Beziehung zur Zahl und Vertheilung der kleinen von Plücker und Hittorf innerhalb der Streifen selsbt beobachteten feinen Linien stehen.

** Plücker und Hittorf führen diese Erscheinung auf eine allotropische Modification des Stickstoffs zurück.

mässigkeit des grossen Intervalles zwischen 561,6 * und 545,7 bei dem Intervall der entsprechenden Linien 413,9 und 409,3.

Wenn die harmonischen Klänge des Stickstoffs die Ordnungszahlen 3 und 4 haben, so stehen sie unter einander in dem Verhältnisse wie die Octave der Quinte zur zweiten Octave des Grundtones:

1.	2.	3.	4.
Grundton c′	erste Octave c″	Octave der Quinte g″	zweite Octave c‴

Es ist schon gezeigt worden, dass, wenn sich zwei partielle Spectren zu einander wie harmonische Klänge verhalten sollen, die Linien des einen sich nicht nothwendig in dem anderen zu wiederholen brauchen; dasselbe findet beim Stickstoffe statt: die Zahl der Linien ist für den dritten harmonischen Klang grösser als für den vierten. Es giebt sonach in dem Stickstoffspectrum Linien, deren Vorausberechnung die Theorie gestattet, und welche man auch in der That fast alle findet, wenn man die Versuchsbedingungen abändert. In der auf folgender Seite befindlichen Tabelle stelle ich diejenigen Linien beider Klänge neben einander, welche mir einander zu entsprechen scheinen. Ich berechne den harmonischen Ton einer jeden beobachteten Linie und setze die so gefundene Zahl neben die beobachtete.

Man sieht, dass in dem grösseren Theile des vierten harmonischen Klanges von zwei Linien, welche der Calcul verlangt, wenn man als Basis die Zusammensetzung des dritten Klanges annimmt, immer nur eine existirt. Es ist daher wahrscheinlich, dass, wenn dieser vierte harmonische Klang complet wäre, von 457,6—413,9 beinahe zwischen je zwei beobachteten Linien alle Mal noch eine vorhanden sein müsste. Ich habe diese Linie nicht gesehen, aber ihre Existenz geht aus den Angaben von Plücker und Hittorf mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit hervor. Drei dieser intermediären Linien finden sich auch in dem obigen Spectrum, nämlich 472, 409,3 und 506,4; die beiden letzteren schwach.

Einige der Linien des vierten harmonischen Klanges correspondiren mit keiner der Linien des dritten. Aber ihre berechneten harmonischen Töne fallen fast genau in die Mitte zwischen zwei Streifen des dritten harmonischen Klanges. Für die Gruppe $\eta = \left.\begin{matrix}466,3\\464,4\end{matrix}\right\}$ Mittel 465,3, ist die Coincidenz mit der Mitte der Streifen 623,3 und 617,1 unzweifelhaft: die Uebereinstimmung der Linien 481,5, 491,6 und 497,4 mit den Mitten der entsprechenden Zwischenräume in dem anderen harmonischen Klange ist etwas weniger genau; bei der Messung dieser Linien war eine weniger grosse Genauigkeit zu erzielen, als bei der der übrigen, die einzelnen Messungen weichen nämlich stärker von einander ab, als in anderen Fällen; doch sind diese Fehler nicht gross genug, um zu der Annahme zu berechtigen, dass die drei fraglichen Linien mit den rothen Linien des dritten harmonischen Klanges dennoch correspondiren. Mehrere Gründe lassen im Gegentheile annehmen, dass die berechneten harmonischen Töne mit den Mitten der interlinearen Zwischenräume übereinstimmen. So würde die Aufeinanderfolge der Differenzen des vierten harmonischen Klanges regelmässig werden, wenn die Linien 472,5, 491,6 und 497,4 um $^1/_2$—$^3/_4$ Milliontel Millim. vergrössert und 481,5 ungefähr um $^1/_2$ Milliontel Millim. verringert würde. Angesichts der Schwierigkeit, die Stellung der nebligen Streifen genau zu bestimmen, kann man bis zum Beweise des Gegentheils annehmen, dass diese kleinen Abweichungen auf Beobachtungsfehler zurückzuführen seien. Wenn man die berechneten harmonischen Töne von 481,5, 491,6 und 497,4 mit den rothen Streifen selbst in Uebereinstimmung bringen wollte, so müsste man Beobachtungsfehler von 2—2$^1/_2$ Milliontel Millim. voraussetzen, was wohl zu hoch erscheint. Solche Fehler, wenn sie existirten, könnten sich nur dadurch erklären, dass in den meisten Fällen** die schattirten Streifen des vierten harmon. Klanges aus einer einzigen nach rechts abgeschwächten Linie bestehen, während die Streifen des dritten Klanges alle doppellinig sind; es würde dann möglich sein, dass jene einzige Linie der Streifen des vierten harmonischen Klanges mit einem der Streifen des dritten Klanges und nicht mit deren Centrum correspondirte.

Da die Entfernung der Linien (in Gelb ungefähr 1$^1/_2$—1$^3/_4$ und in Roth 2 Milliontel Milim. beträgt, so könnten obige Differenzen von 2 und 2$^1/_2$ auf 1 und 1$^1/_2$ reducirt werden, was aber, obwohl immer noch beträchtlich genug, sich doch den möglichen Fehlergrenzen des Versuchs nähert, besonders wenn man die kleinen Messungsfehler für die rothen Linien*** selbst mit in Rechnung zieht, welche von demselben Sinne sein können, wie die Messungsfehler bei den Linien des vierten harmon. Klanges

* In der Geissler'schen Röhre beobachtet.

** Nur η 465,3 und α 434,5 sind doppelt.

*** Ich glaube, dass die Fehler für die rothen Linien nur klein sein können, denn die Linie α des Wasserstoffs fällt in diese Region und dient als Vergleichungspunkt. Nach Plücker und Hittorf steht Hα im vierten rothen Streifen. Ich habe immer beobachtet, dass Hα fast genau die Mitte des Raumes einnimmt, welcher zwischen dem dritten und vierten Streifen im Roth liegt. Nimmt man für Hα den Werth 656,2 (Mascart), so findet man für die benachbarten Streifen des Stickstoffs 660,3 und 652,4, im Mittel 656,3.

Differenzen	Beobachtet	Berechnet	Berechnet	Beobachtet	Differenzen
	674,8	675,2	506,1	506,4	
6,7					
	668,1		501,1	$\frac{9,0}{1,5} = 6,0$	9,0
7,8		663,2	498,2 (1)	497,4	
	660,3		495,3	5,8	
7,9		655,5	492,3 (2)	491,6	
	662,4		489,3		
7,6					10,1
	644,8		483,6	$\frac{10,1}{2} = 5,1$	
7,3		642,0	480,9 (3)	481,5	
	637,5		478,1		
6,9				$\frac{9,0}{1,5} = 6,0$	9,0
	630,6	629,9	472,9	472,5	
7,3				$\frac{7,2}{1,5} = 4,8$	7,2
	623,3 } 620,21	621,7 } 620,5	467,5		
6,2		619,2 }	465,2 (4)	465,3 {466,3 / 464,4}	
	617,1 }		462,8		
6,3				$\frac{7,7}{1,5} = 5,1$	7,7
	610,8	610,1	458,1	457,6	
6,0					
	604,8		453,6	$\frac{8,4}{2} = 4,2$	8,4
5,4					
	599,4	599,0	449,5	449,2	
5,1					
	594,3		445,8	$\frac{7,8}{2} = 3,9$	7,8
5,2					
	589,1	588,5	441,8	441,4	
5,2					
	583,9		437,9	$\frac{6,9}{2} = 3,5$	6,9
4,9					
	579,0	579,3	434,3	434,5 (5) {435,0 / 434,1}	
5,3					
	573,7		430,3	$\frac{7,6}{2} = 3,8$	7,6
4,2					
	569,5	569,2	427,1	426,9	
4,5					
	556,0		423,8	$\frac{6,9}{6} = 3,5$	6,9
5,0					
	565,0	560,0	420,0	420,0	
4,4					
	555,6		416,7	$\frac{6,1}{2} = 3,1$	6,1
4,0					
Geissler. Röhre	|551,6|	551,9	|413,7|	413,9	
5,9				4,6	
	545,7	545,7	409,3	409,3	
				3,2	
		541,5		406,1	
12,8	$\frac{12,8}{3} = 4,3$			$\frac{6,5}{2} = 3,2$	6,4
	532,9	533,0	399,7	399,7	

(1) Siehe die Anmerkungen auf folgender Seite.

(1) Berechnet für das Mittel aus 668,1 und 660,3. (2) Berechnet für das Mittel von 660,3 und 662,4. (3) Berechnet für das Mittel von 644,8 und 637,5. (4) Berechnet für das Mittel von 623,3 und 617.1. (5) Diese Linie besteht aus zweien, deren Centrum mit dem harmon. Tone von 579,0 coincidirt. Die brechbarere dieser beiden Linien, 434,1, nimmt dieselbe Stelle ein, wie die violette Linie des Wasserstoffs; aber in dem Spectrum des positiven Poles kann man nicht wohl die Existenz der Wasserstofflinie annehmen, da die anderen Wasserstofflinien Hα roth und Hβ blaugrün fehlen, im Gegentheil zu dem, was man am negativen Pole oder in der Geissler'schen Röhre beobachtet.

Im grünen Theile des Spectrums zwischen 531 und 515 bemerkt man einige schwache und unbestimmte Linien, von denen eine 522,2 dem dritten, eine andere 517,6 dem vierten harmonischen Klange angehört. Für eine dritte 530,1 ist es zweifelhaft, doch bin ich mehr geneigt, sie dem dritten Klange zuzuzählen. Die Linie 522,2 entspricht einem sehr nebligen Streifen, welchen man am negativen Pole beobachtet und dessen beobachtete Wellenlänge 392 ist, während die Rechnung 391,6 verlangt. Es ist mir möglich gewesen die Linie des drittes Klanges zu finden, welcher die Linie 401 des vierten entsprechen würde. Ihre berechnete Stellung 541,5 fällt zwischen zwei grüne Linien, die in der Geissler'schen Röhre sichtbar werden; aber da diese Gegend sehr undeutlich ist, so ist es möglich, dass die gesuchte Linie existirt, obwohl sie nicht gefunden werden konnte. *(Compt. rend. LXIX. 694.)*

Bei der im Obigen entwickelten Theorie wurde vorausgesetzt, dass die Lichtmoleküle Ungleichmässigkeiten besitzen, welche als die ersten Ursachen für die Entstehung der Spectren erscheinen. Diese Voraussetzung schliesst nicht ein, dass die Moleküle feste, mit Rauhigkeiten besetzte Körper seien; man kann vielmehr annehmen, dass sie aus Systemen von beweglichen Elementen (mechanischen Atomen) bestehen, durch deren Bewegung nach bestimmten Richtungen hin die Ungleichmässigkeiten hervorgebracht werden. Die Bahnen der intramolecularen Atome können excentrisch gedacht werden, ebenso wie die von dem Molekül durchlaufenen Bahnen; daraus resultiren variable Geschwindigkeiten der Atome und Differenzen in der Intensität der im intramolecularen Aphelium oder Perihelium gebildeten Spectralstreifen.* Hiernach würde man als die Ursache der Wellenbildung nicht mehr den Durchgang einer Ungleichmässigkeit durch eine feste Richtung, sondern die Coincidenz der Geschwindigkeiten in verschiedenen Bahnen anzusehen haben.

Wenn Coincidenz der Geschwindigkeiten eines Atoms auf den Bahnen verschiedener Ordnung in dem Augenblicke statthat, in welchem die Perihele dieser Bahnen benachbart sind, so wird die erzeugte Welle von möglich höchster Intensität sein. Die Coincidenz der Geschwindigkeiten und die Superposition der Perihele brauchen aber nicht nothwendig im Hauptperihel** selbst stattzufinden; es kann vorkommen, dass für eine Seite dieses Punktes die Coincidenz der Geschwindigkeiten statthat, sobald das Atom in seinem intramolecularen Aphel und nicht in seinem Perihel ist; in dieser Gegend wird dann wenig oder kein Licht erzeugt. Wenn die Phasen nicht symmetrisch in Bezug auf das Hauptperihel vertheilt sind, so lagern sich die Elementargruppen nicht zu zwei und zwei über einander. Diese doppelte Wirkung beobachtet man beim Spectrum des Rubidiums, dessen Orangegruppe aus vier Linien besteht und aus der Juxtaposition zweier Linienpaare entstanden zu sein scheint.

Die Analogie des Rubidium- und Kaliumspectrums macht die Annahme einer gleichen mechanischen Ursache für die entsprechenden Linien wahrscheinlich; es müssten dann in dem Gelb des Kaliums 4 Linien anstatt 3 sein.*** Durch Ver-

* Man kann sich die Vorstellung von der Zusammensetzung des Lichtmoleküls vereinfachen, wenn man annimmt, dass die intramolecularen Bahnen nicht gleichzeitig von mehreren Atomen, sondern successiv von einem und demselben Atom durchlaufen werden und dass dessen Bahn periodische Stellungsveränderungen erleidet, durch deren Gesammtheit dann das entsteht, was als ein *„leuchtendes Molekül“* zu bezeichnen ist. Das mechanische Atom, welches vom Gesichtspunkte der Lichtentwickelung aus betrachtet als ein Ganzes wirkt, kann selbst wieder aus einem Systeme von Atomen noch niedrigerer Ordnung bestehen, die um einander gravitiren, aber nicht individuell an der Lichtentwicklung participiren.

** Das Perihel der von dem *„leuchtenden Molekül“* durchlaufenen Bahn.

*** Thalén giebt auch nur drei Linien in der gelben Gruppe des Kaliums an.

grösserung der Intensität der Lichtquelle und Verkürzung des Spaltes (en diminuant la longueur de la fente) konnte ich die Linie 580,1 in zwei andere zerlegen, deren brechbarere auch die bei weitem intensivere ist. Die Entfernung dieser beiden Linien ist nahezu $1^1/_3$ Mal so gross als die der beiden Linien im Natrium. Das Cäsiumspectrum hat auch eine Doppelgruppe, welche ich als den Doppelgruppen des Rubidiums und Kaliums entsprechend ansehe.

Weil die drei Gruppen von vier Linien im Kalium, Rubidium und Cäsium einander genau zu entsprechen scheinen, so ist die Vergrösserung der Wellenlänge der Mittelpunkte der entsprechenden Gruppe proportional der Zunahme der Atomgewichte. Geht man vom Kalium zum Rubidium und dann zum Cäsium, so wachsen die Entfernungen der Linien eines jeden Paares und die der beiden Paare der Gruppen rasch. Hierbei wird vorausgesetzt, dass man die numerische Vergleichung mit den Centren und nicht mit den homologen Linien der Gruppen anstellt.

Es ist früher bemerkt worden, dass für die Linien des Strontiums und Calciums ein Coëfficient existirt, der ziemlich regelmässig nach der violetten Seite hin zunimmt; dies rührt daher, dass die entsprechenden Linien in den Spectren des Chlorstrontiums und Chlorcalciums eine Differenz in der Wellenlänge zeigen, deren Werth fast constant ist. Eine gleiche nahezu constante Differenz findet sich zwischen einigen anderen weniger intensiven Linien. Man findet im Chlorstrontium (besonders im elektrischen Spectrum) Linien, die im Allgemeinen schwach sind, und für die beim Chlorcalcium keine Homologen gefunden werden und umgekehrt; wenn man die Versuchsbedingungen ändert, wird man vielleicht dazu gelangen, dieselben zu sehen.

Man kann nicht Linie für Linie die Spectren des Chlorbariums, Chlorstrontiums und Chlorcalciums (mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure) vergleichen, wegen gewisser oben erwähnter Anomalien des Chlorbariumspectrums. Aber wenn man die Schwerpunkte der Spectren mit einander vergleicht, so scheint die Zunahme der Wellenlänge proportional mit der Zunahme der Moleculargewichte zu sein. (*Compt. rend. LXX. 144.*)

Ich habe weiter oben (s. S. 378) gezeigt, dass für die Alkalimetalle sowie für die Chlorüre der Alkalimetalle die Wellenlänge der Spectrallinien anscheinend proportional mit dem Moleculargewichte zunimmt, sobald man das *Metall* durch ein anderes substituirt. Seitdem habe ich meine Beobachtungen in der Weise fortgesetzt, dass ich nicht das Metall, sondern das *Halogen* substituirte, indem ich nach einander die Spectren des Chlorbariums, Brombariums und Jodbariums untersuchte.

Chlorbarium. — Das Spectrum dieser Verbindung besteht aus sechs Linien, welche sich, bezogen auf denselben Punkt der Scala, in drei Gruppen ordnen:

Innere Gruppe	$\delta_1 = 520,2$	Mittel = 518,6	Allgemeines Mittel 518,7
„ „	$\delta_2 = 517,0$		
Gruppe der beiden hellsten Linien	$\alpha = 524,1$	„ = 518,8	
„ „ „ „ „	$\beta = 513,6$		
Aeussere Gruppe	$\gamma = 531,2$	„ = 518,8	
„ „	$\varepsilon = 506,4$		

Brombarium. — Das Spectrum zeigt die vollkommenste Analogie mit dem des Chlorbariums; es besteht ebenfalls aus sechs Hauptlinien, die sich in Bezug auf einen anderen festen Punkt in 3 Gruppen anordnen:

Innere Gruppe	$\delta_1 = 530,4$	Mittel = 527,6	Allgemeines Mittel 527,9
„ „	$\delta_2 = 524,9$		
Gruppe der hellsten Linien	$\alpha = 535,8$	„ = 528,2	
„ „ „ „	$\beta = 520,6$		
Aeussere Gruppe	$\gamma = 541,0$	„ = 527,9	
„ „	$\varepsilon = 514,9$		

Bei beiden Spectren sind die relativen Intensitäten der Linien in derselben Weise geordnet; die Linien der Gruppen von gleicher Ordnung sind im Spectrum des Bromürs weiter entfernt, als in dem des Chlorürs, und zwar ist der Unterschied für die Gruppe $\alpha\beta = 4,7$, für $\delta_1\,\delta_2 = 2,3$ und für $\gamma\varepsilon$ nur $= 1,3$ (Verhältniss dieser

Differenzen = 1 : $^1/_2$: $^1/_4$). — Ausser diesen sechs Hauptlinien giebt es im Brombariumspectrum noch zwei andere Linien, die man auch bei anderen Bariumsalzen beobachtet; * sie scheinen indess beim Chlorbarium eine verhältnissmässig grössere Intensität zu besitzen, als die übrigen Linien, die diesem Spectrum fremd sind; sie sind auf denselben Punkt centrirt, wie die 3 Gruppen des Brombariumspectrums. **

Sehr schwache Linie 545,8 }
Schwache Linie 510,2 } Mittel = 528,0

Ein schönes Brombariumspectrum erhält man, wenn man das Gas durch einen Brom enthaltenden Ballon streichen lässt.

Jodbarium. — Dies Spectrum ist nicht so leicht zu erhalten, wie das des Bromürs, und kann nicht ganz frei von dem des Bariums dargestellt werden, auf dessen Grund man zwei starke, etwas nebulose und stark leuchtende Linien bemerkt, sobald man in die Flamme ein Gemisch von Jodbarium und Jod bringt. Diese beiden starken Linien scheinen den Linien α und β des Chlorürs und Bromürs zu entsprechen und haben folgende Wellenlängen:

$$\alpha = 570{,}7;\quad \beta = 537{,}6;\quad \text{Mittel} = 549{,}1.$$

In den beiden Spectren des Chlorürs und Bromürs fallen die Mittelpunkte des ganzen Spectrums einerseits, und jeder binären Gruppe andererseits fast ganz genau zusammen. Nimmt man dem entsprechend auch für das Jodür den Mittelpunkt der beiden obigen Linien als Mittelpunkt des ganzen Spectrums an, so lässt sich eine Relation zwischen den Moleculargewichten und den Wellenlängen herstellen, nämlich:

	Moleculargewicht	Differenz	Wellenlänge für den Schwerpunkt d. Spectrums	Differenz
Chlorbarium	1301,2	556,8	518,7	9,2
Brombarium	1858,0		527,9	
Jodbarium	2444,0	586,0	549,1	21,2

Aus der Proportion 556,8: 9,2 = 586,0: x ergiebt sich x = 9,76, d. h. einen fast halb so grossen Werth als den beobachteten: denn 2 × 9,7 = 19,4; beob. 21,2 (Differz. = 1,8).

Dem absoluten Werthe nach ist übrigens die Zunahme der Wellenlänge für eine bestimmte Zunahme des Moleculargewichts kleiner, wenn das *Metalloid*, als wenn das *Metall* durch ein schwereres substituirt wird: denn durch Umwandelung von Chlorbarium = 1301,6 in Jodbarium = 2444,0 nimmt die Wellenlänge nur um 30,4 zu, während sie durch die Umwandlung von Chlorcalcium = 692,2 in Chlorbarium = 1301,2 um 85,1 wächst.

In unserem Falle ist die Zunahme des Moleculargewichts, sei sie durch Substitution des Metalles oder des Metalloides bedingt, nahezu gleich (Chlorcalcium zu Chlorbarium, Diff. des Moleculargew. = 608,8; Chlorbarium zu Brombarium, zu Jodbarium, diff. der Moleculargew. = 556,8 und 586,0), während die Zunahmen der Wellenlängen in den beiden Fällen verschieden sind. Hieraus, sowie aus der grossen Analogie, welche die Spectren der Salze eines und desselben Metalles zeigen, schliesse ich, dass hauptsächlich das letztere, nicht aber das Halogen die Form und das mechanische Gleichgewicht des Moleküls bestimmt.

Auf Grund der Annahme, dass die Wellenlänge proportionel mit den Zunahmen der Moleculargewichte (oder dem Doppelten dieser Werthe) wächst, haben wir Zahlen berechnet, die im Vergleich mit den beobachteten Werthen ein wenig zu klein waren. Die Differenzen 0,5, 1,6 und 1,8 rühren, wie ich glaube daher, dass die Zunahme der Wellenlänge eine Function der *beiden* *** Zahlen ist, aus denen sich die Zunahme des Moleculargewichts vom 2. zum 3. Gliede der chemischen Reihen * zusammensetzt, und dass die kleineren dieser beiden Zahlen auf die Zunahme der Wellenlänge einen verhältnissmässig grösseren Einfluss übt, als die grösseren. Ich schlage daher für die Zunahme der Wellenlänge, bewirkt durch die Substitution eines Alkali- oder Alkalierdmetalles, die Formel vor:

$$x = n\,(1 + p)^2,$$

in welcher n die Zunahme der Wellenlänge vom 1. zum 2. Gliede, x dieselbe vom 2. zum

---

* Besonders bei Chlorbarium unter Anwendung des Inductionsfunkens.

** Es ist möglich, dass gewisse Linien, die dem Metalle angehören, auch bei einer Verbindung des Metalles auftreten, sobald ihre Stellung auf der Scala der Wellenlängen ihnen gestattet, an dem neuen Spectrum Theil zu nehmen, ohne das mechanische Gleichgewicht desselben zu stören.

*** Die Zunahme des Atomgewichts für die Glieder der natürlichen chemischen Reihen, welche uns interessiren, ist gleich der Zunahme für das vorhergehende Intervall plus einer Grösse, die im Verhältniss zu jener immer sehr klein ist. (Z. B. Ca 40, Sr 88, Ba 137; Sr — Ca = 48; Ba — Sr = 49 = 48 + 1. D. Red.)

* Ich ziehe hier nur diejenigen Glieder in Betracht, welche unter sich eine grössere Analogie zeigen, als mit den übrigen der Reihe (s. weiter unten)

3. Gliede und $q = \frac{B-A}{A}$ ist, (worin A die Zunahme des Moleculargewichts vom 1. zum 2. Gliede, B dieselbe vom 2. zum 3. Gliede bedeutet). — Für die Substitution der Halogene wendet man die obige Formel zwei Mal hinter einander an, indem man das zweite Mal für n den Werth nimmt, den man durch die erste Operation für x erhält, und addirt dann die beiden Werthe von x oder man benutzt gleich die Formel:

$$x = n(1 + q)^2 + n(1 + q)^4.$$

Das Studium der Spectren in Verbindung mit dem der chemischen Eigenschaften weist in jeder natürlichen chemischen Familie auf die Existenz dreier Glieder hin, die unter sich durch Analogien enger verknüpft sind, als mit den übrigen Gliedern der Reihe. Für die spectralanalytisch untersuchten Reihen sind diese kleinen Gruppen:

K	Ca	Cl
Rb	Sr	Br
Cs	Ba	J.

Endlich ist auf Grund der spectralen und chemischen Reactionen noch eine Untereintheilung möglich, denn die Analogie erscheint zwischen dem 1. und 2. Gliede vollkommener, als zwischen dem 2. und 3. (*Compt. rend. LXX. 974.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 26 **Chemisches Central-Blatt.** 29. Juni 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

* Zur Erklärung der Abweichungen, welche die beobachteten *Refractionsäquivalente der aromatischen Verbindungen* von den berechneten zeigen, nimmt J. H. Gladstone an, dass ihr gemeinschaftlicher Kern, Phenyl, C_6H_5, als Ganzes ein ausnahmsweise stärkeres Lichtbrechungsvermögen besitzt. *(J. ch. Soc.* [2] *VIII. 147.)* — *Thomsen, J., Thermochemische Untersuchungen. *(Philos. Mag.* [4] *XXXIX. 410; Pogg. Ann. CXL. 88.)* Fortsetzung. — Heath, J M., Ueber Thermodynamik. *(Phil. Mag.* [4] *XXXIX. 421.)* — Gibbes, W., Umgehung der Temperatur- und Druckbestimmung bei der Gasanalyse. *(Phil. Mag.* [4] *XXXIX. 465; C.-Bl. 1870. 376.)* — Sorby, H. C., Einige merkwürdige Spectren der Verbindungen des Zirkons mit den Uranoxyden. *(Phil. Mag.* [4] *XXXIX. 450;* vgl. *C.-Bl. 1870. 369.)* — Ekman, F. L., Beziehung zwischen elektrischer Isolirung und Zusammensetzung des Glases. *(Phil. Mag.* [4] *XXXIX. 437.)* — F. Séverin beschreibt ein *Absorptionshygrometer*, das sich auf die Druckschwankung gründet, welche ein bestimmtes Volumen feuchter Luft erleidet, wenn man ihr den Wasserdampf mit Chlorcalcium entzieht. *(C. r. LXX. 1193.)* — Martins, Ch., und G. Chancel, Ueber die Erscheinungen, welche das Sprengen von Hohlgeschossen durch gefrierendes Wasser begleiten. *(C. r. LXX. 1149.)* Mit Bemerkungen von Morin, von Dumas und von Elie de Beaumont. *(a. a. O. 1152.)*

Sacc giebt ein Verfahren zur *Darstellung der Pyroweinsäure* an. Man soll danach 100 Grm. entwässerte und gepulverte Weinsäure mit 100 käuflicher Essigsäure im Wasserbade bis zur Lösung erwärmen, die Flüssigkeit dann in einer Retorte so lange über freiem Feuer erhitzen, bis sie syrupförmig geworden ist. Schon den nächsten Tag enthält der Rückstand kleine, sternförmig gruppirte Nadeln, die in der folgenden Zeit das Gefäss ganz erfüllen. *(C. r. LXX. 1191.)* — H. Gal und J. Gay-Lussac haben *Homologe der Weinsäure und Aepfelsäure* dargestellt nach derselben Methode, nach welcher Kekulé, sowie Perkin und Duppa die Aepfelsäure und Weinsäure aus der Bernsteinsäure erhielten. Sie gingen dabei von der Adipinsäure und der Korksäure aus und nennen die Producte Adipoweinsäure, Adipoäpfelsäure etc *Adipoweinsäure*, $C_{12}H_{10}O_{12}$. Erhitzt man 1 Aeq. Adipinsäure mit 4 Aeq. Brom auf 170°, so erfolgt sehr schnell Entfärbung (über 170° Verkohlung); beim Oeffnen des Rohrs entweicht viel Bromwasserstoff und im Rohre bleibt eine gelbliche, pulverige, kampherartig riechende Substanz, *Dibromadipinsäure*, $C_{12}H_8Br_2O_8$ (gef. 53, ber. 52,63 p. c. Br); sie löst sich leicht in Wasser, aber unter Zersetzung; nach zweimaligem Krystallisiren enthielt sie blos noch 9,3 p. c. Br; erhitzt man sie einige Stunden mit Wasser auf 150°, so erhält man beim Verdunsten farblose bromfreie Krystalle von Adipoweinsäure (gef.

39,7 p. c. C und 6,0 H, 40,2 C und 5,8 H; ber. 40,4 C und 5,6 H). Sie schmeckt ähnlich wie die Fruchtsäuren, löst sich ziemlich leicht in Alkohol und in Aether, in heissem Wasser leichter als in kaltem und krystallisirt beim Erkalten dieser Lösung in klinorrhombischen Tafeln. Auf das polarisirte Licht wirkt sie, ebenso wenig wie die künstliche Weinsäure, nicht ein; mit Kalilösung giebt sie beim Rühren einen dem Weinsteine ähnlichen krystallinischen Niederschlag, ihre Ammoniaksalze krystallisiren ausserordentlich leicht. — *Adipoäpfelsäure*, $C_{12}H_{10}O_{10}$. *Monobromadipinsäure*, $C_{12}H_9BrO_8$, bildet sich beim Erhitzen von 1 Aeq. Adipinsäure mit 2 Aeq. Brom auf 160°; fest, ziemlich dunkelbraun, kampherähnlich riechend, leicht löslich in Aether (gef. 33,9, ber. 35,5 p. c. Br). Wasser zersetzt sie nur theilweise; um sie vollständig zu zerestzen, wurde sie mit Kali behandelt, das Product mit Salzsäure versetzt und mit Alkohol ausgezogen; beim Verdunsten der Lösung blieb ein blassgelblicher Rückstand, in welchem sich mit der Zeit eine verworrene Krystallmasse zeigte. Die wässrige Lösung giebt mit essigsaurem Blei einen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen in der Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten wieder zu einem bräunlichen, ziemlich harten, perlglänzenden Körper erstarrt; dieser löst sich wenig in heisser Lösung von essigsaurem Blei, beim Erkalten setzen sich fast weisse perlglänzende Schuppen von $C_{12}H_8O_{10}Pb_2 + 10HO$ ab (gef. 51,40, ber. 51,48 p. c. Pb); in gelinder Wärme geben sie unter schwachem Dunkeln 4 HO ab (im rückständigen Salze gef. 16,43 p. c. C und 3,65 H, ber. 17,06 C und 3,30 H). Beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff liefert das Salz eine zähe, der ursprünglichen Säure ganz ähnliche Substanz; mit Ammoniak giebt diese Säure ein ziemlich schlecht krystallisirendes Salz, das Kalisalz krystallisirt nicht. — Die Korksäure gab beim Erhitzen mit den entsprechenden Mengen Brom *Monobrom-* und *Dibromkorksäure*, $C_{16}H_{13}BrO_8$ und $C_{16}H_{12}Br_2O_8$, die beständiger sind als die entsprechenden Abkömmlinge der Adipinsäure; sie wurden mit Kalihydrat behandelt und die *Korkäpfelsäure* und *Korkweinsäure* mit Alkohol gelöst; sie krystallisiren nicht; nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure gab die Korkäpfelsäure 50,5 p. c. C und 7,3 H (ber. 50,7 C und 7,5 H), die Korkweinsäure 46,6 C und 6,8 H (ber. 47,0 C und 7,4 H). Sie verbinden sich leicht mit Basen, aber ihre Salze krystallisiren ziemlich schlecht. *(C. r. LXX. 1175.)* — Als bestes Verfahren zur Darstellung von *Brompikrin* haben TH. BOLAS und C. E GROVES folgendes gefunden. Es werden 4 Thl. Kalk mit 50 Thl. Wasser gelöscht, in eine Flasche gefüllt und nach dem völligen Erkalten unter sorgfältiger Vermeidung von Temperaturerhöhung und unter fortwährendem Schütteln nach und nach mit 6 Thl. Brom versetzt; dann wird zu dem Bromkalk 1 Thl. Pikrinsäure gesetzt und schnell aus einem metallenen Gefässe destillirt. Das Brompikrin ist im ersten Viertel des Destillats enthalten; es wird vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute betrug 46,5—49,5 p. c. vom Brom (ber. 50,8). Um Verlust von Brom zu vermeiden und sogleich ein reines Product zu erhalten, muss man etwas mehr Pikrinsäure und beträchtlich mehr Kalk anwenden, als die Gleichung $2 C_6H_3(NO_2)_3O + 44 Br + 19 CaH_2O_2 = CBr_3(NO_2) + 6 CaCO_3 + 13 CaBr_2 + 22 H_2O$ verlangt. Die Verfasser fanden im Product 80,25 p. c. Br (STENHOUSE 80,01 und 80,02; ber. 80,54) Das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Brompikrin erstarrt, wenn es rein ist, in der Kälte zu prismatischen, bei 10,25° schmelzenden Krystallen; hat man zur Bereitung chlorhaltiges Brom angewendet, so liegt der Schmelzp. tiefer, wahrscheinlich wegen beigemengten Chlorpikrins. Im Vacuum lässt es sich unzersetzt destilliren Durch kalte Schwefelsäure wird es nicht zersetzt. Dichte 2,811 bis 12,5°; Brechungsindex D = 1,57 bis 20°. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Benzol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, leichtem Petroleum, Aether und Alkohol; aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser gefällt. Es löst wenig Jod (mit violetter Farbe), auch etwas Indigo, dagegen Naphtalin in der Wärme ausserordentlich leicht. Durch stark bromirende Substanzen wird es in *Kohlenstofftetrabromid*, CBr_4, übergeführt (das CBr_4 glauben Verff. auch aus Schwefelkohlenstoff und Bromoform erhalten zu haben). *(J. ch. Soc. [2] VIII. 153.)* — *Diamidonitrophenylsäure*, $C_6H_3(NH_2)_2(NO_2)O + H_2O$, entsteht nach P. GRIESS, wenn man Pikrinsäure in viel überschüssigem wässrigen Ammoniak so lange mit einem raschen Strome Schwefelwasserstoff behandelt, bis eine eingeengte und vom Schwefel abfiltrirte Probe mit sehr verdünnter Salzsäure keinen Niederschlag mehr giebt. Zwischenproduct ist die Pikraminsäure GIRARD's (Amidodinitrophenylsäure). Man concentrirt etwas, filtrirt den Schwefel ab, übersättigt mit Essigsäure und krystallisirt die bräunlichen nadelförmigen Krystalle unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser um Lange dunkelgelbe Nadeln oder schmale Blättchen; die kochend gesättigte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei; in Alkohol etwas leichter löslich als in Wasser, in Aether schwer löslich; fast geschmacklos; schmilzt auf dem Platinbleche und zersetzt sich unter schwacher Verpuffung. (Gef. 10,25 p. c. H_2O, ber. 9,63; nach dem Trocknen bei 130° gef. 42,92 p c. C und 4,30 H; ber. 42,60 C und 4,15 H). Die Säure löst sich schon in den verdünntesten Säuren und bildet mit Mineralsäuren Salze (nicht mit organischen Säuren); verbindet sich ebenso mit Basen. *Schwefelsäure-Diamidonitrophenylsäure*, $(C_6H_7N_3O_3)_2SH_2O_4 + 5 H_2O$, lange gelbliche, in kochendem Wasser schwer lösliche Nadeln oder Säulen (gef. 17,44 und 17,67, ber. 17,11 H_2O; nach dem Trocknen bei 140° gef. 22,53, ber. 22,48 SH_2O_4). Die *Salzsäure-Diamidonitrophenylsäure* krystallisirt in zarten vierseitigen, in der Regel

grünlichen Blättchen, löst sich sehr leicht in kaltem Wasser und Alkohol, wird durch Aether aus der alkoholischen Lösung krystallinisch gefällt, giebt mit Platinchlorid selbst in conc. Lösung keinen Niederschlag. Die Verbindungen mit Basen sind nicht so beständig wie die der Pikraminsäure, sie oxydiren sich in feuchtem Zustande an der Luft unter Bildung eines braunen Körpers; die in Wasser löslichen sind in der Regel leichter löslich als die der Pikraminsäure, die Lösungen sind tief blutroth. Das Bariumsalz, $(C_6H_7N_3O_3)_2Ba + 2H_2O$, aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Chlorbarium in rubinrothen Nadeln gefällt; leicht löslich in kochendem Wasser, scheidet sich in fast schwarzen glänzenden, ein braunrothes Pulver gebenden Krystallen wieder aus; das Krystallwasser entweicht bei 140°, unter theilweiser Zersetzung (gef. 13,01, ber. 13,21 p. c. H_2O; im trocknen Salz gef. 28,14, ber. 28,96 Ba). Das Silbersalz ist ein rothgelber, sich bald schwärzender Niederschlag; das Zinksalz dem Silbersalz sehr ähnlich, aber weit beständiger; die wässrige Lösung der Säure giebt mit Bleiessig einen rothbraunen Niederschlag. In Alkohol wird die Pikrinsäure durch Schwefelamonium nur zu Pikraminsäure reducirt; es entstehen höchstens Spuren der Diamidonitrophenylsäure. Durch sehr viel überschüssiges wässriges Schwefelammonium wird die Diamidonitrophenylsäure nur sehr langsam weiter verändert, durch längeres Kochen aber vollständig in eine schwarzblaue, neutrale, amorphe, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Substanz verwandelt; warme conc. Schwefelsäure löst diese mit blauer Farbe, Wasser scheidet aus der Lösung wieder schwarzblaue Flocken ab. *(Ann. Ch. Pharm., CLIV. 202.)*

S. Cloez nimmt die Priorität der Entdeckung der *Cyansäure- (Cyanursäure-) Aether* für sich in Anspruch; die bezüglichen Thatsachen hat er in einer Thèse 1866 veröffentlicht und die Abhandlung der Soc. chim. vom 1. Mai 1868 *(Bull. soc. ch. [2] X. 1.)* überreicht. Um zu zeigen, dass die Abhandlung von Hofmann und Olshausen *(C-Bl. 1870. 356.)* nichts Neues enthalte, führt Verf. aus seiner Dissertation folgende Sätze an. Als Isocyansäureäther bezeichnet Verf. die Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Methyl-, Aethyl- und Amylnatron entstehen; sie sind mit den Cyansäureäthern von Wurtz isomer, unterscheiden sich von ihnen aber vollständig durch ihre Eigenschaften; sie sind ölförmig, unlöslich in Wasser, nicht flüchtig, verhalten sich gegen die Alkalihydrate wie die gewöhnlichen zusammengesetzten Aether (geben Alkohol und Cyanat oder Cyanurat), sind also die wahren Cyansäure- oder Cyanursäure-Aether. Die Darstellung des isocyans. Aethyls gelingt besser im Kleinen; auch darf man durchaus keinen der zur Reaction verwendeten Körper im Ueberschusse nehmen; herrscht das Chlorcyan vor, wenn Alkohol im Ueberschusse vorhanden ist, so kann sich z. B. Urethan bilden; ist Natriumäthylat überschüssig, so sind die Uebelstände noch grösser, weil sich Natronhydrat bildet, wenn man das Product mit Wasser wäscht. Der zur Darstellung des Natriumäthylats dienende Alkohol muss absolut rein sein; in den letzten Versuchen bediente sich Verf. nicht des Wassers zur Trennung des Isocyansäureäthers vom Alkohol und Chlornatrium. Zuletzt wendete Verf. das Chlorcyan und das Natronäthylat in äquivalenten Mengen an, nämlich 26 Grm. verflüssigtes Chlorcyan, 10 Grm. blankes Natrium, 100 Grm. absoluten Alkohol und 200 Grm. wasserfreien Aether. — Der Isocyansäureäther beginnt sich bei 120° zu zersetzen; er entwickelt dabei Dämpfe, welche sich zu Alkohol und einer öligen Substanz condensiren lassen, die dichter als Wasser und darin unlöslich ist; diese destillirt nach dem Trocknen bei 195° ohne Rückstand und ohne Zersetzung, kann lange flüssig bleiben, wird aber endlich fest, ohne sich chemisch zu verändern; sie besitzt die Zusammensetzung des Isocyansäureäthers, der also eine merkwürdige Molecularveränderung erlitten hat. Ammoniak gab mit dem Isocyansäureäther cyanursaures Ammoniak und eine feste, dem Melanin ähnliche Substanz; Aethylharnstoff hatte sich nicht gebildet. — Das isocyansaure Methyl lässt sich schwerer darstellen und schwerer rein erhalten, als die Aethylverbindung; enthält der Holzgeist Wasser, so entstehen secundäre Producte, die sich fast nicht entfernen lassen; beim Erhitzen zersetzt er sich in einen flüssigen, flüchtigen Theil und einen festen nicht flüchtigen Rückstand. Kalilauge zersetzt ihn im Holzgeist in Cyanurat, wässriges Ammoniak bewirkt dieselbe Zersetzung. Ist der zur Bereitung des Natronmethylats verwendete Holzgeist nicht wasserfrei, so entsteht weniger von dem Isocyansäureäther, manchmal gar keiner. Unter solchen Verhältnissen erhielt Verf. einmal eine weisse krystallinische Substanz, die sich schwer in Wasser löste und leicht vom Chlornatrium trennen liess; aus siedendem Alkohol schied sie sich in glänzenden, flachen, rhomboidalen Prismen ab; ihre Analyse führte zu der Formel, $C_{12}H_{10}N_4O_6$; Verf. nannte sie *Methylantoin*. Sie schmilzt bei 225°; bei 230° entwickelt die geschmolzene Masse viel Wärme und wird undurchsichtig. — Das isocyansaure Amyl hat Verf. mit wenig Amylalkohol gemengt erhalten; es scheint sich wie die homologen Aether zu verhalten. — Seit der Veröffentlichung seiner Dissertation hat Verf. auch das isocyansaure Propyl dargestellt. — Vf. lässt es unentschieden, ob diese Verbindungen Cyansäure- oder Cyanursäureäther sind, neigt sich aber der letzteren Ansicht zu; da sie sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen, lässt sich ihre Dampfdichte nicht bestimmen. — Als neu fügt Verf. hinzu, dass, wenn man Natronäthylat in wasserfreiem Aether mit ganz trocknem Schwefelwasserstoff behandelt, man ein durch Chlorcyan zersetzbares

Sulphid erhält und dass, wenn man das vom Aether befreite Reactionsproduct mit Wasser behandelt, ein fester, amorpher, hellgelber, unangenehm, nach einer Schwefelverbindung riechender Körper bleibt, der von den bekannten Sulphocyansäureverbindungen verschieden ist. *(C. r. LXX. 1172.)*

*Roscoe, H. E., Ueber das Vanadium (Metall, Vanidiumbromide, Vanidium und Jod, vanadinsaure Salze). *(Proc. royal Soc. XVIII. 316.)* — *Freese, C., Ueber chromsaure Salze *(Pogg. Ann. CXL. 76.)* — Zur *Bestimmung des Schwefels im Stabeisen* bringt man nach H. B. Hamilton das Metall (10 Grm.) in einen geräumigen Kolben mit Trichter- (Sicherheits-) und Gasableitungsrohr, verbindet letzteres mit einem mit Kalilösung gefüllten U-rohre und löst das Metall in Salzsäure. Die Kalilösung wird dann mit Chlor behandelt (um das Schwefelkalium zu oxydiren), und der im Kolben gebliebene kohlige und schweflige Rückstand (nach Abfiltriren der Lösung) mit Salpetersalzsäure oxydirt. Beide Lösungen fällt man durch Chlorbarium. Drei Eisenproben ergaben: I. 0,038 und 0,026; II. 0,088 und 0,073; III. 0,045 und 0,033 S. *(Chem. News 1870. 147).* — Als mineralogische Bestandtheile der *schottischen Granite* hat Rev. S. Haughton analysirt Orthoklas, Oligoklas, Albit, weissen und schwarzen Glimmer *(Proc. roy. Soc. XVIII. 312.)* — Gasch, R., Untersuchung der Saarbrücker Steinkohlen *(Ztschr. für d. Berg- etc. Wesen XVIII. 49.)*

John Hunter hat *Schlamm vom Boden des Atlantischen Meeres* (47° 38' Breite, 12° 08' L.) aus 2435 Faden (zu 1,83 Meter) Tiefe analysirt; er war in frischem Zustande grau, nach dem Trocknen fast weiss, enthielt viele ausserordentlich kleine Muscheln und bestand aus 23,36 p. c. Kieselsäure, 61,34 kohlensaurem Kalk, 5,31 Thonerde, 5,91 Eisenoxyd und 4,00 kohlensaurer Magnesia. Ebenso analysirte Hunter *Wasser des Atlantischen Meeres* aus verschiedenen Tiefen, und zwar in 47° 39' Br. und 11° 33' L. aus 1000—2090 Faden Tiefe (5 Proben), in 49° 12' Br. und 12° 52' L. aus 100—862 Faden Tiefe (7 Proben) und in 50° 11' Br. und 12° 26' L. aus 1270 Faden Tiefe. In der ersten Reihe enthielt die Probe aus der grössten Tiefe am meisten Kalk (0,8084 Grm. im Liter), die höhern Schichten ziemlich gleichviel (0,5337—0,5675); das Magnesium war in der Tiefe in geringem Ueberschusse vorhanden (1,5925 gegen 1,2275—1,4394), ebenso die Schwefelsäure (3,1002 gegen 2,8038—2,8971), das Chlor nahm gegen die Oberfläche zu (von 19,1820 auf 19,4695), das Brom war in allen Tiefen in nahezu gleicher Menge enthalten (0,3081 — 0,4302). Das Wasser aus der tiefsten Schicht gab 36,324 Grm. Rückstand, das aus 1000 Faden Tiefe 36,473 Grm. im Liter. Im Wasser der seichteren Stelle des Atlantischen Meeres war das Calcium (0,4116—0,4885) u. das Magnesium (1,2259—1,3708) in nahezu gleicher Menge vorhanden, die Schwefelsäure in der Tiefe in geringem Ueberschusse (3,1906 : 2,7384), das Chlor nahm (von 19,3350) nach der Höhe zu ab (in 250 Faden Tiefe 19,1827) und dann wieder zu (in 100 Faden Tiefe 19,6770), das Brom zeigte keine constanten Unterschiede (0,3749—0,4814); der gesammte Rückstand nahm nach oben zu erst ab (von 36,433 auf 36,267 in 200 Faden Tiefe) und dann wieder zu (36,618 bei 100 Faden). Die dritte Probe entsprach der Zusammensetzung des Wassers in der 2. Reihe *(J. ch. Soc. [2] VIII. 144.)* — How hat Wasser analysirt, welches in der Nähe einer Kohlengrube entsprang und die Kessel stark angriff; es war trüb, gab einen gelben Bodensatz (Eisenoxydhydrat, organ. Substanz, Magnesia), reagirte schwach aber deutlich sauer, war farb- und geruchlos, schmeckte metallisch und gab beim Kochen ein Gas aus, das nicht Kohlensäure war; es enthielt in 70000 Theilen 8,81 schwefelsauren Kalk, 5,91 schwefelsaure Magnesia, 4,96 Eisenvitriol, 1,53 schwefelsaures Kali, 0,28 Chlornatrium, 0,67 Chlorkalium, 0,25 Kieselsäure, Spuren Ammoniak, wenig organische Substanz und 1,92 freie Schwefelsäure (Summa 24,33); Dichte bei 13,9° 1000,299 *(a. a. O 155.)* — A. Scheurer-Kestner hat untersucht, ob das von ihm *(C.-Bl. 1870. 35.) in fossilen Knochen* gefundene *lösliche Osseïn* präexistirte oder sich erst durch Einwirkung der Salzsäure gebildet hat. Reines gewöhnliches Osseïn löst sich in einigen Stunden vollständig in conc. kalter Salzsäure; diese mit Silberoxyd von der Salzsäure befreite Lösung ist neutral und besitzt weder die Eigenschaften einer Gelatinelösung noch die einer Lösung eines ihrer Abkömmlinge; sie giebt beim Verdunsten einen weissen Rückstand, der beim Glühen nach verbranntem Horne riecht; sie wird durch keines der leimfällenden Salze gefällt; nach dem Kochen und Concentriren giebt sie weder eine Gallerte noch Krystalle. Mit 9 Vol. Wasser verdünnte concentrirte Salzsäure, welche Fremy zur Bestimmung des Osseïns empfahl, greift reines Osseïn in 24 Stunden noch merklich an; aber 1,5proc. Salzsäure (mit 30—40 Vol. verdünnte) löst in 24 Stunden kein Osseïn. Behandelt man mit so stark verdünnter Salzsäure fossile Knochen, so findet man in ihnen lösliches Osseïn; in einem Mammuthknochen aus dem Lehm von Egisheim fand Verf. 36,3, in einem Knochen des Ursus spelaeus 62,6 p. c. des Osseïns an löslichem *(C. r. LXX. 1179.)* — N. Gréhant hat Versuche angestellt über die *Schnelligkeit, mit welcher die Absorption des Kohlenoxyds durch die Lungen erfolgt* und zwar so, dass er Hunde 10 p. c. Kohlenoxyd enthaltende Luft athmen liess und den Gehalt des Blutes an Kohlenoxyd bestimmte. Evacuirt man normales Blut bei 40° mit der Quecksilberpumpe, fügt dann 2 Vol. Schwefelsäure hinzu, erhitzt das Wasserbad auf 100° und unterhält das Sieden 1/2 Stunde, so erhält man noch Kohlensäure, eine Spur Sauerstoff, etwas Stickstoff, aber keine Spur Kohlenoxyd; behandelt man Blut eines mit Kohlenoxyd

vergifteten Thieres ebenso, so erhält man im Vacuum bei 40°. CO_2, O, N und keine Spur CO, während durch die Schwefelsäure bei 100° im Vacuum die Blutkörperchen zerstört werden und das mit dem Hämoglobin verbundene CO vollständig ausgetrieben wird. Verf. hat ein gemessenes Vol. CO von Blut absorbiren lassen und es auf diese Weise wieder erhalten. Kocht man das Blut mit der Schwefelsäure nicht im Vacuum, sondern bei gewöhnlichem Drucke, so erhält man ein sehr beträchtliches Volumen Kohlenoxyd, von der Zersetzung der Eiweisskörper und des Hämoglobins. Die Hunde athmeten das Gas durch eine Kappe. Zu Ende des Versuchs wurden ihnen mit einer Spritze 50 C.-C. Blut aus der Carotis entzogen und sofort in den Apparat gebracht. Es wurde gef. in 100 Vol. normalem Blut 37,6 CO_2, 1,7 N, 16,6 O, in dem Blute, das genommen wurde, als der Hund 55—80 Secunden die giftige Luft geathmet hatte. 42,4 CO_2 1,7 N, 6,4 O, 15,0 CO. Einem anderen Hunde wurde zwischen der 10. und 25. und zwischen der 75. und 90. Secunde seit Beginn der Athmung das Blut entzogen; die 1. Probe enthielt in 100 Vol. 40,5 CO_2, 1,57 N, 14,65 O und 4,28 CO, die 2. Probe 44,3 CO_2, 2,78 N, 4,01 O und 18,41 CO; das Thier erholte sich wieder. (Die Gasvol. beziehen sich auf trocknes Gas bei 0° und 760 Mmtr.); an anderen Hunden wurden ähnliche Resultate erhalten *(C. r. LXX. 1182.)*

Heberle, E., Altes und Neues über Aufbereitung *(Berg- u. Hüttenm. Z. XXIX. 201.)* — *Der Martin-Siemens'sche Stahlprocess* beruht im Wesentlichen auf Zusammenschmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen. Er wird unter anderen in den Vereinigten Staaten (auf den Werken von Cooper & Hewitt, Trenton, New-Jersey) und demnächst auch in Sachsen (Königin-Marienhütte bei Zwickau) angewendet. An jenem Orte benutzt man ein gutes, graues, phosphorfreies Roheisen und Puddeleisen (auch Puddelstahl) aus gewöhnlichem Anthracitroheisen, sowie Abfälle von Bessemer- oder anderem Stahl. Am besten gelingt die Darstellung von weichem Stahl, der sich sehr gut zu Dampfkesseln eignet. Eine Analyse solchen Stahls ergab 0,16 p. c. C (gebund.), 0,03 C (Graphit), 0,03 S, 0,153 P, 0,144 Mn, 0,074 SiO_2, Spur Cu. Der Martin-Siemens'sche Stahl kommt theurer zu stehen, ist aber weit besserer Qualität als der Bessemerstahl. *(Deutsche Ind.-Z 1870. 222.)* — *Nasse, Notizen über Stabeisen und Gussstahlfabrication in England. *(Ztschr. f. d. Berg- etc. Wesen XVIII. 1.)* — Literarische Notizen über Stabeisenerzeugung aus den Jahren 1865—67. *(Berg- und Hüttenm. Z. XXIX. 205.)* — Gruner, L., Ueber den gegenwärtigen Stand der Silber- und Bleigewinnung (Literarische Notizen) Schluss. *(Berg- und Hüttenm. Z XXIX. 205.)* — Wedding und Bräuning, Die Fortschritte der Werkbleientsilberung durch Zink auf den fiscalischen Silberhütten. *(Ztschr. f. d. Berg- etc. Wesen XVIII. 46.)* — *Hunt, T. St. und J. Douglas, Neue Mittheilungen über ihr Verfahren zur Extraction der Kupfererze. *(Amer. Eng. 1870. 147; Polyt. J. CXCVI. 457; Polyt. C.-Bl. 1870. 296.)* — *Bischof, Carl, Analyse der Normalthone zur Werthstellung der feuerfesten Thone. *(Polyt. Journ. CXCVI. 438.)* Zur *galvanischen Vernickelung* (vergl. *C.-Bl. 116. 133.)* hat Dr. Isaak Adams folgende neue Lösungen patentirt erhalten: 1. die Lösung eines Doppelsalzes von schwefels. Nickeloxydul und schwefels. Thonerde; oder eine Lösung von jenem in einer Lösung von Kali-, Natron- oder Ammoniakalaun; 2. eine Lösung von schwefels. Nickeloxydul-Kali; 3. eine Lösung von schwefels. Nickeloxydul-Magnesia. Die Lösungen müssen so dargestellt sein, dass sie von alkalischer oder saurer Reaction frei sind. Die Batterie darf nicht zu stark sein und die Temperatur soll 38° betragen. *(Scient. Amer. 1870. Mai 7.)*

Jakob, G., Anlage einer Spiritusfabrik, mit Zeichnungen (Grundriss und Aufriss). *(Der prakt. Maschinen-Constructeur III. 130.)* — Anlage einer Weizenstärkefabrik (nach Halle'schem oder Sauerverfahren), ausgeführt für die erste Arader Dampfstärkefabrik-Actiengesellschaft in Arad in Ungarn (mit Zeichnungen). *(Der prakt. Maschinen-Constructeur III. 98, 114 u. 131.)*

Ueber die Ursachen der Dimorphie des kohlensauren Kalkes.

von

Hermann Credner.

Es beruht auf dem das Mineralindividuum vollkommen durchdringenden Wesen des Krystalles, dass mit morphologischer Verschiedenartigkeit ein und derselben Substanz zugleich Verschiedenheit ihrer physikalischen Eigenschaften Hand in Hand geht, so dass trotz Identität ihrer chemischen Zusammensetzung durchaus verschiedene Mineralkörper entstehen. Die als Dimorphie bezeichnete Eigenthümlichkeit, in doppelter Gestalt aufzutreten, ist am kohlensauren Kalke in hohem Grade entwickelt, indem dieser bald als Aragonit, bald als Kalkspath krystallisirt. Beide

erweisen sich durch die Verschiedenartigkeit ihrer Krystallform, ihrer Spaltungsrichtungen, ihrer optischen Eigenschaften, ihrer Härte und ihres specifischen Gewichts, endlich durch ihr ungleiches Verhalten in höherer Temperatur, sowie bei Behandlung mit Säuren als vollkommen verschiedene Mineralspecies.

Was giebt dem kohlensauren Kalke den Impuls zu einer doppelten, durchaus ungleichartigen Ausbildungsweise? Diese Frage schien in den Augen der Mehrzahl der Mineralogen zu einem befriedigenden Abschlusse gelangt zu sein, seit G. Rose gezeigt hatte, dass die Verschiedenheit der Temperatur seiner Lösung die Ursache sei, welche den kohlensauren Kalk veranlasse, in der Form des Kalkspaths oder des Aragonits zu krystallisiren. Erhoben sich auch einzelne Stimmen gegen die allgemeine Gültigkeit dieses Satzes, so gerieth doch Stromeyer's ältere Ansicht, dass der Strontiangehalt der meisten Aragonite in causalem Zusammenhange stände mit der Dimorphie der kohlensauren Kalkerde, neben den Resultaten der Untersuchungen Rose's fast in Vergessenheit. Auch Becquerel's Entdeckung, dass sich unter gewissen Verhältnissen und bei Gegenwart von Gyps auch aus einer kalten Lösung von kohlensaurem Kalke Aragonit ausscheiden könne, wurde trotz der Wichtigkeit, welche sie für die Krystallogenesis hätte erlangen müssen, nicht weiter verfolgt.

Beobachtungen über die Paragenesis des so ausserordentlich flächen- und formenreichen Kalkspathes an vielen Punkten seines Vorkommens überzeugten mich, dass zufällige Beimengungen seiner ursprünglichen Lösung auf den Habitus der resultirenden Krystalle modificirend eingewirkt haben müssen. Die grosse Häufigkeit und die allgemeine Verbreitung des Kalkspathes bedingte die Möglichkeit der mannigfachsten Verunreinigungen der Lösung, aus welcher sie entstanden, und somit ihren, je nach den verschiedenen Vorkommen wechselnden Flächen- und Formenreichthum. So lässt sich z. B. aus der Paragenesis der durch die grosse Zahl ihrer Combination ausgezeichneten Kalkspathe mit Apophyllit, wie sie sich in auffälligster Weise bei Andreasberg und am Lake Superior wiederholt, auf ein Abhängigkeitsverhältniss der Krystallgestalt des Kalkspathes von der Gegenwart gewisser Silicate schliessen. Auf der anderen Seite erklärt sich die Seltenheit des reinen Grundrhomboëders des Kalkspathes aus der nur in seltenen Fällen möglichen vollkommenen Reinheit der ursprünglichen Lösung.

Eine natürliche Consequenz derartiger Betrachtungen war die Vermuthung, dass die geringen Beimengungen von Strontian, welche die meisten, und von kohlensaurem Blei, welche manche Aragonite zeigen, — ferner die Paragenesis des Aragonits mit Schwefel und Gyps Andeutungen darüber gäben, woher der Anstoss zur dimorphen Ausbildung des kohlensauren Kalkes erfolgt sei.

Versuche, welche diese Vermuthung entscheiden sollten, wurden in grösserem Maassstabe angestellt und ergaben die in Folgendem mitgetheilten Resultate: Aus kalter Lösung von reinem doppelt kohlensauren Kalke krystallisirt der kohlensaure Kalk als Kalkspath und zwar in der Form des Grundrhomboëders. — Aus kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke mit geringen Zusätzen von kieselsaurem Natron oder kieselsaurem Kali krystallisirt Kalkspath in rhomboëdrischer Form, meist in Combination mit dem Pinakoide, selten mit Abstumpfungsflächen der Polkanten. — Aus kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke mit Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser und einer Spur von salpetersaurem Blei krystallisirt ein Theil des kohlensauren Kalkes als Kalkspath und zwar als Grundrhomboëder, dessen Mittelkanten von einem Skalenoëder, oder dessen Pol- und Mittelkanten von zwei Skalenoëdern zugeschärft werden. Neben dem Kalkspathe werden sehr zahlreiche spiessige Krystalle von Aragonit ausgeschieden. — Aus kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke mit geringem Zusatze von ausserordentlich schwacher Lösung von kohlensaurem Blei krystallisirt der kohlensaure Kalk z. Th. in Rhomboëdern von Kalkspath, z. Th. in spiessigen Büscheln von Aragonit. — Aus kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke mit geringem Zusatze von Gypswasser bilden sich neben vereinzelten Rhomboëdern von Kalkspath spiessige und nadelförmige Aragonitindividuen, welche z. Th. zu büscheligen Aggregaten zusammentreten. — Aus kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke, welcher durch einen Faden stark verdünnte Lösung von doppelt kohlensaurem Strontian langsam zugeführt wird, krystallisirt der kohlensaure Kalk z. Th. als Kalkspath, z. Th. als spiessiger und büscheliger Aragonit aus. — Aus kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke mit Zusatz von doppelt kohlensaurem Strontian krystallisirt nur Aragonit in keilförmigen Individuen aus, welche gruppenweise zusammentreten und an welchen sich Flächen des Prismas und des Brachydomas erkennen lassen.

Obige aus Beobachtungen der natürlichen Vorkommen des kohlensauren Kalkes hergeleiteten Versuche ergeben folgende Sätze: 1) Gewisse Zusätze zu den Mineralsolutionen beeinflussen die Krystallgestalt und den Flächenreichthum der resultirenden Mineralindividuen. 2) Ein und dieselbe Mineralsubstanz kann durch gewisse Zusätze zu ihren Solutionen zur Bildung ganz verschiedener Mineralspecies gezwungen werden. 3) Kohlensaurer Kalk, der aus kalter, reiner Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke als Kalkspath krystallisirt, nimmt in Folge geringer Zusätze von kohlensaurem Blei, schwefelsaurem Kalke, oder kohlensaurem Strontian

wenigstens zum Theil die Gestalt und Eigenschaften des Aragonit an. 4) Die Verschiedenheit der Temperatur der Lösung ist nicht die einzige Ursache der Dimorphie des kohlensauren Kalkes.

Diese Sätze stehen in Einklang mit der Paragenesis des kohlensauren Kalkes an seinen natürlichen Vorkommen und mögen sich auch auf andere Mineralsubstanzen, vielleicht sogar auf Krystallausscheidungen aus feurig-flüssigen Gemengen anwenden lassen, wie fortgesetzte Untersuchungen darthun werden. *(Sitzungsber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss.; vom Verf. mitgeth.)*

Ueber die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte,

von

A. Matthiessen und C. R. A. Wright.

A. Matthiessen hat früher in Gemeinschaft mit G. C. Foster (*C.-Bl. 1864. 186 u. 1868. 379*), später allein (*Proc. Roy. Soc. XVII. 337*) und zuletzt in Gemeinschaft mit C. R. A. Wright (*a. a. O. 304*) eine Reihe von Untersuchungen über diesen Gegenstand veröffentlicht, deren Resultate, übersichtlich zusammengestellt, folgende sind:

1) Das *Narcotin* hat, wie sich aus den Analysen verschiedener Proben ergiebt, stets dieselbe Zusammensetzung: $C_{22}H_{23}NO_7$. 2) Es spaltet sich auf die Einwirkung oxydirender Reagentien in Opiansäure und Cotarnin, $C_{22}H_{23}NO_7 + O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{13}NO_3$ 3) Für sich über 200° oder längere Zeit zusammen mit Wasser erhitzt, spaltet es sich in Meconin und Cotarnin: $C_{22}H_{23}NO_7 = C_{10}H_{10}O_4 + C_{12}H_{13}NO_3$. 4) Mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure etwa zwei Stunden lang erhitzt giebt es Methylchlorür und 1 At. H tritt an die Stelle von CH_3 in das Narcotin ein; bei längerem Erhitzen (durch einige Tage) treten 2 H an die Stelle von 2 Methyl; durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entstehen 3 Mol. Methyljodür und 3 H treten an die Stelle von 3 CH_3 in das Narcotin. Es wird eine Reihe homologer Basen gebildet, deren Zersetzungen denen des Narcotins analog sind. 5) Das *Cotarnin* hat die Formel $C_{12}H_{13}NO_3$ (nicht $C_{13}H_{13}NO_3$), es ist fähig mit $^1/_2$ Mol. und mit 1 Mol. Wasser zu krystallisiren. 6) Wird Cotarnin mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, so entstehen unter gewissen noch nicht ganz klar erkannten Umständen Cotarninsäure und Methylamin:

$$C_{12}H_{13}NO_3 + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_5 + CH_5N.$$

Bei Anwendung von concentrirter Salpetersäure wird, wie auch frühere Beobachter schon gefunden, Apophyllensäure gebildet, andere oxydirende Agentien geben nicht bestimmte Resultate. 7) Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure erhitzt, giebt Cotarnin Methylchlorür und die Chlorwasserstoffverbindung der Cotarnaminsäure:

$$C_{12}H_{13}NO_3 + H_2O + 2HCl = CH_3Cl + C_{11}H_{13}NO_4, HCl.$$

Jodwasserstoffsäure wirkt ähnlich. Es wird nur 1 CH_3 eliminirt. 8) *Opiansäure* wird durch nascirenden Wasserstoff zu Meconin reducirt: $C_{10}H_{10}O_5 + H_2 = H_2O + C_{10}H_{10}O_4$. 9) Sie wird ferner beim Erhitzen mit zweifach chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure zu Hemipinsäure oxydirt: $C_{10}H_{10}O_5 + O = C_{10}H_{10}O_6$. Sie spaltet sich beim Erhitzen mit Aetzkali zu Meconin und Hemipinsäure: $2C_{10}H_{10}O_5 = C_{10}H_{10}O_4 + C_{10}H_{10}O_6$. 11) Wird Opiansäure mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure versetzt, so entsteht Methylchlorür und Wasserstoff tritt an die Stelle von CH_3 in der Opiansäure; wahrscheinlich entstehen hierbei zwei verschiedene Substanzen: Noropiansäure und Methylnoropiansäure, die erstere durch Eintreten von H_2 für $2CH_3$, die letztere durch Eintreten von H für CH_3; nur letztere ist in reinem Zustande isolirt worden, da sich erstere von selbst zersetzt. Die Reactionen sind:

$$C_{10}H_{10}O_5 + 2HCl = 2CH_3Cl + C_8H_6O_5 \quad \text{und}$$
$$C_{10}H_{10}O_5 + HCl = CH_3Cl + C_9H_8O_5$$

Jodwasserstoffsäure scheint ähnlich zu wirken. Die Methylnoropiansäure ist wie die Opiansäure einbasisch. 12) Alle Versuche, das Meconin zu Opiansäure oder Hemipinsäure, oder einem anderen Producte zu reduciren, sind erfolglos geblieben. 13) Meconin mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure behandelt, giebt Methylchlorür resp. Jodür und Methylnormeconin, welches sich vom Meconin durch Substitution von 1 CH_3 durch H ableitet: $C_{10}H_{10}O_4 + HCl = CH_3Cl + C_9H_8O_4$. Versuche, das hypothetische Normeconin durch Einführen von 2 H an Stelle von 2 CH_3 zu erhalten, waren erfolglos. 14) *Hemipinsäure* mit verschiedenen reducirenden Agentien behandelt, reducirt sich nicht zu Opiansäure oder Meconin, und ebenso wenig konnte Opiansäure

durch Vereinigung von Hemipinsäure und Meconin erhalten werden; auch liess sich die Hemipinsäure nicht zu irgend einem anderen Producte oxydiren. 15) Hemipinsäure mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure erhitzt giebt Methylchlorür und Kohlensäure nebst einer neuen Säure, der *Methylhypogallussäure*, $C_{10}H_{10}O_6 + HCl = CH_3Cl + CO_2 + C_8H_8O_4$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entstehen Hypogallussäure (vgl. dagegen *C.-Bl. 1870 344 u. 345*), Methyljodür und Kohlensäure

$$C_{10}H_{10}O_6 + 2HJ = 2CH_3J + CO_2 + C_7H_6O_4.$$

16) Die Beobachtungen Anderson's, nach welchen die Hemipinsäure zweibasisch ist, sind bestätigt und ein Anhydrid ist durch einfaches Trocknen erhalten worden: $C_{10}H_{10}O_6 = H_2O + C_{10}H_8O_5$. Die Methylpyrogallussäure ist jedoch einbasisch. 17) Die Hemipinsäure krystallisirt mit verschiedenen Mengen Wasser: 1/2, 1 und 2 Mol.

Alle Reactionen des Narcotins und die Zersetzungsproducte derselben lassen sich in befriedigender Weise durch die Annahme der rationellen Formel

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ (C_{11}H_9O_2)'' \\ (C_8H_4O)^{IV} \\ (CH_3)_2H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_3 \\ O_3 \end{matrix}$$

erklären. (*Ann. Chem. Pharm. VII. Suppl. 66.*)

Ueber die chemische Constitution der Opiumbasen,

von

A. Matthiessen und C. R. A. Wright.

1. *Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Morphin.* — Wenn man Morphin mit einem grossen Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure bei hoher Temperatur behandelt, so geht dasselbe in eine neue, von den Verff. *Apomorphin* genannte Base über. Man nahm auf je 1 Gr. Morphin 10 C.-C. gewöhnliche Salzsäure von etwa 35 p. c. HCl, schloss beide in eine Röhre ein und erhitzte 3 Stunden lang auf 140—150°. Hierbei entsteht kein Methylchlorür. Der Inhalt der Röhre wurde in Wasser gelöst, mit überschüssigem zweifach kohlensauren Natron versetzt, der dabei entstandene Niederschlag mit Aether oder Chloroform ausgezogen. Beide Flüssigkeiten lösen die neue Base, während Morphin in ihnen unlöslich ist. Schüttelt man die Lösung mit einer sehr kleinen Menge concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so bilden sich an den Wänden des Gefässes Krystalle des chlorwasserstoffsauren Salzes der neuen Base; man wäscht dieselbe mit wenig Wasser, krystallisirt aus heissem Wasser um und trocknet auf Fliesspapier über Schwefelsäure. Aus der Lösung dieses Salzes erhält man durch Fällung mit zweifach kohlens. Natron das freie *Apomorphin*, $C_{17}H_{17}NO_2$ (gef. 76,22 C, 6,15 H; ber. 76,40 C, 6,37 H). Es entsteht aus dem Morphin durch Austreten der Elemente des Wassers:

$$\underset{\text{Morphin}}{C_{17}H_{19}NO_3} = H_2O + \underset{\text{Apomorphin.}}{C_{17}H_{17}NO_2}$$

Die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure ist also ganz analog derjenigen, durch welche sich das Kreatin bei der Behandlung mit starken Säuren in Wasser und Kreatinin spaltet:

$$\underset{\text{Kreatin}}{C_4H_9N_3O_2} = H_2O + \underset{\text{Kreatinin.}}{C_4H_7N_3O}$$

Das Apomorphin ist in frisch gefälltem Zustande weiss, an der Luft rasch grün werdend, dann in Wasser theilweise mit schöner smaragdgrüner Färbung löslich; in Alkohol mit grüner, in Aether und Benzol mit prächtig rosa purpurner und in Chloroform mit schön violetter Färbung löslich. (Morphin ist in Wasser fast unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem reichlicher löslich, ebenso in Chloroform.) Es ist in seinen physiologischen Wirkungen von dem Morphin ganz verschieden. Eine sehr kleine Dosis bewirkt rasch Erbrechen und beträchtliche Abgespanntheit, die schnell vorübergeht, ohne üble Folgen zu hinterlassen. Dr. Gee fand, dass 1/10 Grain des salzsauren Salzes subcutan eingespritzt, oder 1/4 Gr. durch den Mund eingenommen, binnen 4—10 Minuten Brechen hervorbringt. Er schliesst aus den von

ihm angestellten Versuchen, dass dieses Salz ein nicht irritirendes Emedicum und ein kräftiges Antistimulans ist. Hiernach dürfte es medicinische Anwendung finden und aus diesem Grunde haben die Verff. der Base lieber den Namen Apomorphin als Morphinin ertheilt. Das chlorwasserstoffsaure Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2HCl$ (gef. 67,60 C, 6,21 H, 4,95 N, 11,93 Cl; ber. 67,23 C, 6,12 H, 4,60 N, 11,50 Cl), färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft oder im trockenen beim Erhitzen grün (vermuthlich in Folge einer Oxydation, da die Farbenveränderung von einer Gewichtszunahme begleitet ist). Die Verff. geben eine systematische Zusammenstellung der Reactionen des Apomorphins, verglichen mit denen des Morphins, auf welche wir verweisen.

Das Apomorphin entsteht auch, wenn man Morphin mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8 – 10 Vol.) in zugeschmolzenen Röhren drei Stunden auf 140—150° erhitzt.

Möglicherweise ist die von Arppe erhaltene und von Laurent und Gerhard *Sulphomorphid* genannte Substanz $C_{34}H_{36}N_2O_8S$ mit dem schwefelsauren Apomorphin, $(C_{17}H_{17}NO_2)_2H_2SO_4$, identisch. Die Verff. haben bei der Wiederholung des Arppe'schen Versuches aus dem Producte Apomorphin erhalten. Die dem Sulphomorphid zugeschriebenen physikalischen Eigenschaften (Grünfärbung beim Aufbewahren und beim Erhitzen, Lösung mit grüner Farbe im Wasser, Zersetzung mit ätzenden Alkalien zu einer braunen Substanz), stimmen mit denen des chlorwasserstoffsauren Apomorphins überein. Die Verff. vermuthen, dass die aus anderen Alkaloiden in ähnlicher Weise dargestellten Substanzen, z. B. das Sulphonarcotid, die schwefelsauren Salze neuer Basen sein können und beabsichtigen, diese Vermuthung experimentell zu prüfen. (*Proc. Roy Soc. XVII. 455*; *Ann. Chem. Pharm. VII. Suppl. 170.*)

2. *Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Codeïn.* — Codeïn giebt mit Chlorwasserstoffsäure bei hoher Temperatur behandelt ebenfalls Apomorphin. Reines Codeïn wurde mit seinem 12—20fachen Gewichte concentrirter Chlorwasserstoffsäure in Röhren eingeschlossen und 2—3 Stunden etwa auf 140° erhitzt. Es hatte sich eine Schicht farbloser Flüssigkeit über dem braunen theerigen Inhalte abgeschieden; jene nahm beim Oeffnen sofort Gasform an und war vermuthlich Methylchlorür, da die entweichenden Gase frei von Kohlensäure gefunden wurden. Der Rückstand in der Röhre wurde in Wasser gelöst mit kohlensaurem Natrium gefällt, der Niederschlag mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure geschüttelt, worauf man eine krystallinische Chlorverbindung erhielt, welche durch Umkrystallisiren gereinigt, alle Eigenschaften des chlorwasserstoffsauren Apomorphins besass. Die Entstehung dieser Base aus dem Codeïn wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{\text{Codeïn}}{C_{17}H_{17}(CH_3)HNO_3} + HCl = CH_3Cl + H_2O + \underset{\text{Apomorphin.}}{C_{17}H_{17}NO_2}$$

Bei diesem Vorgange findet ohne Zweifel eine intermediäre Reaction statt; entweder geht das Codeïn zuerst in Morphin über:

$$\underset{\text{Codeïn}}{C_{18}H_{21}NO_3} + HCl = CH_3Cl + \underset{\text{Morphin}}{C_{17}H_{18}NO_3},$$

welches dann, wie in der vorigen Abhandlung gezeigt, Apomorphin liefert; oder es entsteht durch Austritt von Wasser aus dem Codeïn zuerst eine mit dem Apomorphin homologe Base, welche *Apocodeïn* zu nennen wäre:

$$\underset{\text{Codeïn}}{C_{18}H_{21}NO_3} = H_2O + \underset{\text{Apocodeïn}}{C_{18}H_{19}NO_2}$$

welches schliesslich mit Salzsäure Methylwasserstoff und Apomorphin geben würde:

$$\underset{\text{Apocodeïn}}{C_{18}H_{19}NO_2} + HCl = CH_3Cl + \underset{\text{Apomorphin.}}{C_{17}H_{17}NO_2}$$

(Vgl. dagegen *C.-Bl. 1870. 356.*) (*Proc. Roy. Soc. XVII. 460*; *Ann. Chem. Pharm. VII. Suppl. 177.*)

Einwirkung von Kalihydrat auf die Schwefelsäureabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe,

von

BERTHELOT.

Der Verf. liess schmelzendes Kalihydrat auf die Schwefelsäureabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe aus der Fettsäurereihe einwirken und erhielt folgende Resultate.

Hydräthylschwefelsaures Natron (äthylschwefligsaures Natron STRECKER, *C.-Bl. 1868. 427*) zersetzt sich sehr glatt unter Entstehung von reinem Aethylen und schwefligsaurem Alkali:

$$C_4H_5NaS_2O_6 + KHO_2 = C_4H_4 + H_2O_2 + S_2KNaO_6.$$

Wenn das Kali nicht in hinreichender Menge angewendet wird, so entstehen geschwefelte Aethylabkömmlinge.

Formenschwefelsaures Natron sollte nach Analogie eigentlich Methylen, C_2H_2, liefern, allein bei Anwendung von überschüssigem Kali entsteht nur Wasserstoff sowie kohlensaure und schwefligsaure Salze:

$$C_2H_3NaS_2O_6 + 3KHO_2 = C_2K_2O_6 + S_2K.NaO_6 + 3H_2.$$

Wenn man weniger Kali anwendet, so entweichen Dämpfe einer geschwefelten, sehr flüchtigen Methylverbindung, welche alle Eigenschaften des Methylmercaptans, $C_2H_4S_2$, besitzt:

$$2C_2H_3NaS_2O_6 + 2KHO_2 = C_2K_2O_6 + S_2Na_2O_6 + 2H_2O_2 + C_2H_4S_2;$$

Methylen bildet sich auch hierbei nicht. Der Verf. hat viele Versuche zur Darstellung dieses Körpers gemacht, allein er entstand weder bei trockener Destillation noch auf pyrogenem Wege noch bei den Zersetzungen des Methylchlorürs, noch auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylalkohol; er bildet sich ferner ebenso wenig bei der Elektrolyse äpfelsaurer Salze, und Verf. zweifelt deshalb an seiner Existenz.

Hydräthyldischwefelsaures Natron (disulphäthylensaures Natron), aus Aethylenbromid und schwefligsaurem Natron bereitet, giebt Acetylen:

$$C_4H_4Na_2\,2S_2O_6 + 2KHO_2 = C_4H_2 + 2H_2O_2 + 2S_2KNaO_6$$

und ausserdem eine grosse Menge freien Wasserstoffs entstanden infolge einer tiefergreifenden Oxydation, wobei sich ein Carbonat bildet; gleichzeitig tritt durch secundäre Wirkung eine geringe Menge Phenol auf, ähnlich wie bei den acetylenschwefelsauren Salzen (s. w. u.)

Aethylenschwefelsaures Kali (isäthionsaures Kali) liefert Acetylen und Sulphid

$$C_4H_5KO_2S_2O_6 + KHO_2 = C_4H_2 + 2H_2O_2 + SK_2O_6;$$

auch hier entsteht eine grosse Menge von Wasserstoff und eine Spur von Phenol.

Die *acetylenschwefelsauren Salze* müssten nach Analogie bei der Zersetzung freien Kohlenstoff liefern:

$$C_4H_5KO_4S_2O_6 + KHO_2 = C_4 + 3H_2O_2 + SK_2O_6;$$

in der That erhält man eine kohlige Substanz, aber es entsteht zu gleicher Zeit Wasserstoff, ein Carbonat und Phenol in erheblicher Menge:

$$4(C_4H_5KO_4.S_2O_6 + 2KHO_2) = C_{12}H_6O_2 + 2C_2K_2O_6 + 9H_2O_2 + 2H_2 + 4S_2K_2O_6,$$

und selbst Benzol:

$$4(C_4H_5KO_4.S_2O_6 + 2KHO_2) = C_{12}H_6 + 2C_2K_2O_6 + 10H_2O_2 + H_2 + 4S_2K_2O_6.$$

Benzol und Phenol scheinen infolge einer molecularen Condensation des Kohlenstoffs zu entstehen, welche dieses Element immer erleidet, sobald es frei wird; denn sie bilden sich erst bei der Einwirkung des schmelzenden Kalis auf das acetylensaure Salz. Die Möglichkeit, dass sich bei der Darstellung von Acetylenschwefelsäure schon Benzolschwefelsäure gebildet haben könnte, ist, wie vergleichende Versuche gezeigt haben, ausgeschlossen; denn Verf. erhielt, indem er auf den zu diesen Untersuchungen verwendeten acetylenschwefelsauren Baryt bei 280° Jodwasserstoff einwirken liess, keine Spur von Benzol oder Hexylwasserstoff, während benzolschwefelsaure Salze in gleicher Weise behandelt, je nach der Menge des einwirkenden Jodwasserstoffs, bald Benzol, bald Hexylwasserstoff geben.

Für die Reactionen des Kalihydrats auf die Schwefelsäureabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe lassen sich folgende allgemeine Gesetze aufstellen:

1) Wenn eine n-basische Säure von der Formel $C_{2m}H_{2p}(S_2O_6)_n$ mit schmelzendem Kali behandelt wird, so tritt ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{2m}H_{2p-2n}$ auf:

$$C_{2m}H_{2p}(S_2O_6)_n + 2nKHO_2 = C_{2m}H_{2p-2n} + 2nH_2O_2 + nS_2K_2O_6.$$

2) Wenn eine n-basische mit Schwefelsäure weniger gesättigte Säure von der Formel $C_{2m}H_{2p}(H_2O_2)_4(S_2O_6)_n$ gegeben ist, welche die Elemente des Wassers einschliesst und durch Wasser oder verdünnte Kalilauge bei 100° nicht zersetzt wird, so entsteht aus einer solchen unter dem Einflusse von schmelzendem Kali ebenfalls ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{2m}H_{2p-2n}$, mit anderen Worten: sobald aus einer solchen Säure $n\,S_2O_6$ austreten, trennen sich auch eine gleiche Zahl Wasserstoffmoleküle, also NH_2. Diess ist eine neue Methode, um die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe, aus denen die Sulphosäuren entstanden sind, in wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe umzuwandeln; z. B. C_4H_6 in C_4H_4 und C_4H_2.

Diese Reaction kann mit dem Austritte von Kohlensäure und Wasserstoff bei der Elektrolyse organischer Säuren verglichen werden:

$$\text{Hydräthylschwefelsäure} \quad C_4H_6.S_2O_6 - S_2O_6 - H_2 = C_4H_4$$
$$\text{Bernsteinsäure} \quad C_4H_6.2\,C_2O_4 - 2\,C_2O_4 - H_2 = C_4H_4.$$

Um diesen Parallelismus noch weiter zu verfolgen, vergleiche man die oben gegebene typische Gleichung mit den beobachteten Resultaten. Die Gleichung sagt, dass ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{2m}H_{2p-2n}$ auftritt; er tritt in der That auf, wenn er unter den Versuchsbedingungen beständig ist (Aethylen, Acetylen etc.). Wenn dies nicht der Fall ist, so erleiden seine Elemente verschiedene secundäre Reactionen; bald fixiren sie die Elemente des Wassers (so geben die Schwefelsäureabkömmlinge des Benzols und der aromatischen Kohlenwasserstoffe Phenole [Dusart, Kekulé, Wurtz]: $C_{12}H_6S_2O_6$ giebt $C_{12}H_4 + H_2O_4$, welche verbunden bleiben); bald oxydiren sich die Elemente des Kohlenwasserstoffs theilweise auf Kosten des alkalischen Hydrats unter Entstehung von Kohlensäure und Wasserstoff, welcher sich auf einen anderen Theil überträgt und Reductionsproducte, wie die geschwefelten Derivate (Methylmercaptan) oder gewisse polymere Producte (Phenol und Benzol) giebt. (*Bull. Soc. Chim.* [2] *XIII.* 19.)

Ueber die Darstellung des Anthracens,

von

J. Gessert.

Das Anthracen kommt in den letzten Producten der Destillation des Steinkohlentheers vor, hauptsächlich findet es sich in den zuletzt übergehenden dickflüssigen Producten und bilden diese, besonders das vielfach zu Wagenschmiere verwendete, in England Green Grease genannte, das Material für seine Gewinnung. Diese Producte bestehen aus schwerem Oele, etwas Naphtalin und ca. 20 p. c. Anthracen. Im Ganzen beträgt der Gehalt des Steinkohlentheers an Anthracen ca. $^3/_4$—1 p. c.

Zur Darstellung des Anthracens bringt man jene breiigen Producte zunächst auf eine Centrifugalmaschine und lässt so viel wie möglich von dem beigemischten Oele abschleudern. Den Rückstand, der noch immer sehr viel Oele enthält, erwärmt man auf ca. 40° und bringt ihn in eine starke hydraulische Presse, welche womöglich wie die Oelpresse heizbare Platten hat. Hier wird der grösste Theil der Oele entfernt und das in Kuchen zurückbleibende rohe Anthracen enthält nun ca. 60 p. c. reines Anthracen. Ebenso kann man sich zur Darstellung des Rohanthracens mit Vortheil einer Filterpresse bedienen; man giebt die auf 30—40° erwärmte breiige Masse in den Montejus und presst ihn in die Filter, und erhält so direct ein Product von ca. 60 p. c. Reingehalt. Die Anwendung einer Filterpresse ist besonders zu empfehlen zur Verarbeitung von Oelen, welche nur wenig Anthracen enthalten und die noch so dünnflüssig sind, dass sie nicht auf die Centrifuge gebracht werden können. Das so erhaltene rohe Anthracen bildet eine grünliche, ziemlich trockene Masse. Zur weiteren Reinigung wird dieselbe mit leichtem Theeröle oder Petrolnaphta behandelt, ausgekocht und erkalten lassen oder durch Durchsickernlassen extrahirt. Das leichte Oel nimmt das noch in dem Rohanthracen enthaltene Naphtalin (sehr wenig), sowie den Rest des schweren Oeles fort und zurück bleibt reines Anthracen, welches mit dem Benzol genetzt ist. Dies wird ausge-

schleudert und in einen Kessel gebracht und bis zum Schmelzen erhitzt. Es destilliren hierbei die letzten Reste des leichten Oeles und zurück bleibt eine grünlich weisse, paraffinartige Masse von schönkrystallinischem Bruche, welche ca. 97 p. c. reines Anthracen enthält und einen Schmelzpunkt von 205—208° zeigt. Durch Sublimation dieses Products erhält man das reine Anthracen in kleinen weissen Blättchen, welche einen Schmelzpunkt von 215° zeigen.

Um käufliches Anthracen, sowie Green Grease etc. auf seinen Gehalt an reinem Anthracen zu untersuchen und seinen Werth zu bestimmen, hat sich die folgende Methode bewährt. Zunächst mache man eine Schmelzpunktbestimmung des fraglichen Products, wodurch man einen gewissen Anhalt für seine Beurtheilung gewinnt. Zur Untersuchung nimmt man dann 5 - 10 Grm., legt dieselben sorgfältig in Filtrirpapier und zwischen dicke Lagen von demselben und bringt dies dann in eine Presse zwischen zwei vorher erwärmte Platten. Nachdem genügend gepresst ist, wägt man das zwischen den Filtern zurückgebliebene Anthracen. Dann kocht man es mit einer bestimmten (immer gleichen) Menge Alkohol aus, lässt es erkalten und filtrirt nach dem Erkalten, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol nach, trocknet ihn und bestimmt ihn als reines Anthracen. Zur Controle macht man noch eine Schmelzpunktsbestimmung des so gereinigten Products und wird bei derselben gewöhnlich 210° finden. Bei einiger Uebung liefert diese Methode sehr gute Vergleichszahlen und ist zur Werthbestimmung, resp. Controle, sehr zu empfehlen. — Es wurde auch Schwefelkohlenstoff zur Reinigung des Anthracens vorgeschlagen, doch eignet sich derselbe nicht besonders dazu, weil das Anthracen sich zu leicht in demselben löst. Es lösen in der Kälte

100 Th.	Alkohol	0,6 Th. Anthracen
100 „	Benzol	0,9 „ „
100 „	Schwefelkohlenstoff	1,7 „ „

Bei dem Vorstehenden ist vorausgesetzt, dass die Destillation des Theers nur bis zu der für die Briquettfabrication gangbaren Consistenz des Peches getrieben werde. Die Destillate enthalten dann kaum Producte, die über das Anthracen hinausgehen. Setzt man die Destillation des Peches weiter fort, so erhält man Producte, die viel feste Substanz und darunter auch viel Anthracen enthalten, aber es enthalten diese Producte auch viel höhere Kohlenwasserstoffe, die sich schwer vom Anthracen trennen lassen und die für die späteren Operationen der Farbstoffbereitung schädlich sind. Dies gilt besonders von dem hier auftretenden Chrysen, welche durch seine Schwerlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff von dem Anthracen getrennt werden kann. Da aber das Pech eines der wesentlichsten Producte der Theerdestillation bildet und zum grössten Theile nur als weiches Pech verlangt wird, so ist anzunehmen, dass man es dauernd nur mit Anthracen aus den Producten bis zum weichen Pech zu thun haben wird. (*Jahresber. techn. Ch. f. 1869. 597; D. Ind.-Z g. 1870. 212.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Salicylonitril; von E. Grimaux. Reines Salicylamid (Salicylaminsäure, Limpricht, *C.-Bl. 1856, 555)* $C_7H_7NO_2$ schmilzt bei 142° (nach Limpricht bei 132°) Wenn man es einige Stunden im Oelbad auf 270—300° erwärmt, so destillirt eine kleine Menge unverändert über; aber der grössere Theil giebt Wasser ab und hinterlässt in der Retorte ein gelbes krystallinisches Pulver von Salicylonitril (Salicylimid, Limpricht *a. a. O. 556)*, zugleich entwickelt sich ein wenig Phenol und Ammoniak. Das Salicylonitril, $C_7H_5NO = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}\right.$, durch Waschen mit heissem Wasser und Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff oder siedendem Terpentinöl gereinigt, ist fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzin und Chloroform, löslich in Schwefelkohlenstoff und etwa seinem 200fachen Gewicht siedendem Terpentinöl. Es löst sich in wässriger und alkokolischer Kalilösung bei Siedehitze und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Es ist eine höchst beständige Verbindung; es verwandelt sich in Salicylsäure und Ammoniak nur unter Einwirkung von schmelzendem Aetzkali. In Schwefelsäure löst es sich unverändert auf, schmilzt bei 280—285° und verträgt eine Temperatur von mehr als 350°, ohne sich zu zersetzen. Es sublimirt in geringen Mengen als gelbes krystallinisches Pulver; Brom absorbirt es unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. Das bromirte Product, mit einer zur Lösung unzulänglichen Menge von Pottasche erhitzt, verwandelt sich in ein schön scharlachroth gefärbtes Pulver. Bisweilen erhält man ein ähnlich gefärbtes Salz auch mit nicht bromirten Salicylonitril. Dieser sehr beständige Körper mit so hohem Schmelzpunkt muss ein Polymeres des eigentlichen Salicylonitrils sein. Man versuchte letzteres zu erhalten, indem man geschmolzenes Salicylamid mit Phosphorsäureanhydrid behandelte. Dabei entsteht ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in

Alkohol, schmelzend bei 195° und leicht durch Sieden mit wässriger Kalilösung in Ammoniak und Salicylsäure übergehend; allein es ist dem Verf nicht gelungen, diesen Körper in einer zur Feststellung seiner Zusammensetzung genügenden Reinheit zu erhalten.

Als der Verf. methylsalicylsaures Methyl $\Theta_6H_4\begin{cases}\Theta\Theta_2\Theta H_3\\ \Theta\Theta H_3\end{cases}$, mehrere Stunden lang mit wässrigem Ammoniak erhitzte, so erhielt er Methylsalicylamid $\Theta_6H_4,\begin{cases}\Theta\Theta NH_2\\ \Theta\Theta N_3\end{cases}$, welches bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung in langen glänzenden, bei 128—129° schmelzenden Prismen krystallisirte. Diese gaben, auf 180° erbitzt, kein dem Salicylonitril analoges Product; der grösste Theil destillirte ohne Veränderung.

Bei diesen Untersuchungen war man von folgenden theoretischen Erwägungen ausgegangen: die Verbindung der Cyanwasserstoffsäure mit Benzoylwasserstoff, entdeckt durch WINKLER, und die derselben Säure mit Aldehyd, beschrieben von SIMPSON und GAUTIER, welche durch Wasseraufnahme, jene Formobenzoylsäure und diese Milchsäure liefern, scheinen als eine neue Klasse von Nitrilen betrachtet werden zu müssen, nämlich als Oxynitrile, welche den zweiatomigen und einbasischen Säuren entsprechen. Diese Nitrile müssen daher durch Entziehung von Wasser aus dem Ammoniaksalz der betreffenden Säuren erhalten werden. In der That hat der Verf. gefunden, dass das milchsaure Ammoniak, mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, Cyanwasserstoffsäure liefert. Aber die Nitrile der Milchsäure und der Formobenzoylsäure sind wenig beständig, sie spalten sich leicht in Aldehyd und Cyanwasserstoffsäure, wie dies GAUTIER gezeigt hat. Der Verf. wählte demnach die Salicylsäure, um ein beständigeres Product zu erhalten; es ist möglich, dass durch Wasserentziehung aus fleischmilchsaurem Ammoniak Cyanwasserstoffsäure und Aethylenoxyd, oder eine Verbindung dieser beiden Körper entsteht. Theoretisch lässt sich eine grosse Zahl von Oxynitrilen voraussehen. *(Bull. Soc. chim. [2] XIII. 25.)*

Einwirkung von Wasserstoff auf Acetylen unter dem Einfluss von Platinmohr; von P. DE WILDE. Der Verf. sperrte in einer graduirten Röhre über Quecksilber Wasserstoff ab, brachte mittels eines Platindrahtes eine kleine Menge Platinmohr hinein und setzte darauf ein abgemessenes Volumen Acetylen zu. Es erfolgte eine schnelle Absorption, die nach 1/2 Stunde vollendet war. Wenn der Wasserstoff im Ueberschusse vorhanden war, so wurden auf 1 Vol. Acetylen genau 2 Vol. Wasserstoff absorbirt. Das erhaltene Gas war geruchlos, vollkommen frei von Acetylen, brannte mit leuchtender Flamme und wurde weder durch rauchende Schwefelsäure noch durch Brom absorbirt. Es ist daher kein Aethylen entstanden. Nach den eudiometrischen Resultaten scheint es, als wenn sich Aethylwasserstoff gebildet habe:

$$\begin{array}{ccccc}\Theta_2H_2 & + & 2H_2 & = & \Theta_2H_6\\ 2\text{ Vol.} & + & 2\text{ Vol.} & = & 4\text{ Vol.}\end{array}$$

Allein die erhaltenen Zahlen scheinen dem Verf. nicht überzeugend genug und er beabsichtigt, deshalb noch weitere Analysen auszuführen. Wenn man weniger als 2 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Acetylen anwendet, so scheint sich Aethylen zu bilden, aber auch diess spricht der Verf. nur als Vermuthung aus. Als er andere organische Körper dem gleichen Einflusse unterwarf, so liess sich ebenfalls eine Absorption von Wasserstoff nachweisen, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, mit Gewissheit die Natur der entstandenen Verbindungen festzustellen. *(Bull. Soc. chim. [2] XII. 103.)*

Zur Geschichte des Schwefels; von CHEVRIER. Der Verf. brachte Schwefel in einen Ballon, den er dann mit dem zu untersuchenden Gase füllte; nach Austreibung aller Luft verwandelte man den Schwefel durch Erhitzen in Dampf, liess innerhalb des Ballons einen elektrischen Funken überschlagen und unterhielt während dessen den Gasstrom. Die Resultate dieser Versuche sind folgende: Schwefeldampf mit Sauerstoff gemischt bildet ein wenig explosives Gemenge; beide vereinigen sich zu schwefliger Säure; wenn eines der beiden Gase nur in geringer Menge vorhanden ist, so tritt keine Explosion ein, und die Verbindung geht regelmässig von Statten. Mit Wasserstoff verbindet sich der Schwefeldampf sehr leicht und giebt reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Stickstoff verhält sich indifferent, Stickoxydul und Stickoxyd werden für sich durch den electrischen Funken zersetzt und unter demselben Einflusse verbinden sich der Stickstoff und Sauerstoff wieder unter Entwickelung rother Dämpfe. Bei Gegenwart von Schwefeldampf aber dient ein Theil des Sauerstoffes zur Bildung von schwefliger Säure. Kohlenoxyd verbindet sich leicht mit Schwefeldampf zu Kohlenoxysulphür (THAN). Kohlensäure endlich, welche für sich durch den elektrischen Funken partiell in Sauerstoff und Kohlenoxyd zersetzt wird, giebt bei Gegenwart von Schwefeldämpfen Kohlenoxysulphür und schweflige Säure. *(Compt. rend. LXIX. 136.)*

Ueber die Wirksamkeit des amorphen Phosphors bei den Sicherheitszündhölzchen; von WLADIMIR JETTEL. Verf. verwandte zum Bestreichen der Reibfläche für die sogenannten Sicherheitszünder ein Gemenge von gleichen Theilen amorphem Phosphor, Schwefelkies und Grauspiessglanzerz. Alle drei müssen fein gepulvert und geschlemmt und mit so viel Leimwasser an-

gerührt werden, dass die Fläche nach dem Trocknen nicht glänzend, sondern matt erscheint, ohne beim Reiben mit dem Finger abzufärben. Zum Bestreichen von 1000 Stück Schiebschachteln (à 50 Hölzer) auf beiden Längsseiten reichen 5 Lth. = circa 80 Gr. des trockenen Gemenges aus. Die damit bestrichene Fläche beträgt im Ganzen fast genau 2500□" und eine Schachtel enthält 0,08, eine Reibfläche 0,04 Gr trockene Masse, was einem Gehalte von 0,013 Gr. amorphem Phosphor entspricht. Da nun auf jeder Seite 25 Hölzchen entzündet werden, ehe die Reibfläche unbrauchbar wird, so erfordert die Zündmasse an einem Hölzchen nicht mehr als 0,0005 Gr. Phosphor. Zum Tunken der Hölzchen für 1000 Schachteln sind im Durchschnitte 1,8 Pfund Zündmasse (trocken) nothwendig. Diese können (nach oben) an 1,7 Lth. = 26,6 Gr. Phosphor zur Entzündung gebracht werden. Wenn die Zündmasse diesen Phosphor selbst enthielte, so müsste sie an jeder beliebigen Reibmasse entzündlich sein. Der Phosphorgehalt derselben würde in diesem Falle 3,2 p. c. betragen. Eine vom Verf. versuchsweise hergestellte Masse, bestehend aus 1 Gummi, 4 chlorsaurem Kali, 1 Schwefel, 0,5 amorphen Phosphor, und 1,5 Ambra (die demnach 6,25 p. c. Phosphor enthielt) entzündete sich schon bei der geringsten Reibung der Hölzchen unter einander und explodirte beim Anstreichen an der Wand, dass die brennenden Theile des Kopfes 7—8 Schritte weit, sowie bis an die Decke des 15' hohen Locales geschleudert wurden. Daraus folgt, dass die von Comaile (Feuerzeugfabrication von Dir. H. Wagner, Weimar 1869) angegebenen Recepte:

Leim	100	oder 75		oder 60	
chlorsaures Kali	50	„	40	„	40
amorpher Phosphor	25	„	40	„	40
Glaspulver	—	„	—	„	25

welche 14,3—25,8—24,2 p. c. Phosphor enthalten, in der Praxis niemals oder nur nach höchst unvollkommener Bereitung versucht worden sein können. Dieselben würden sich nach des Verf. Ansicht „weit eher als Zündsatz der sogenannten Schlagröhren bei groben Geschützen, ähnlich der Armstrong'schen Mischung, verwenden lassen.“ *(Polyt. Jour. CXCV. 369).*

Erhärten des Gypses unter Zusatz von schwefelsaurem Kali; von Schott d. Ä. Es ist seit langer Zeit bekannt, dass sowohl ungebrannter als krystallisirter Gyps mit Salzlösungen erhärtet und dass das Erhärten durch solche sehr beschleunigt wird. Für das schwefelsaure Kali hat dies schon Emmet nachgewiesen. Gebrannter Gyps, mit einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali angemacht, erstarrt augenblicklich und ist nicht ausgiessbar, wenn die Lösung weniger als etwa das doppelte Gewicht des Gypses beträgt. Marienglaspulver erstarrt schon, wenn das zugesetzte schwefelsaure Kali nur $^1/_{10}$ Aequivalent beträgt. So bereitete Gypsgüsse besitzen nicht das kalte, kreidige Aussehen des gewöhnlichen Gypses, sondern ein viel ansprechenderes; sie erscheinen perlmutterartig und atlasglänzend. Es schien demnach die schon von Gmelin *(Handbuch 4. Aufl. II. 199.)* ausgesprochene Vermuthung richtig, dass das Kali und Kalksalz zu einer neuen Verbindung zusammenträte. Der Verf. hat diese Verbindung isolirt und durch Analyse gefunden, dass ihr die Formel $CaO, KO, 2SO_3HO$ zukommt. — Kohlensaures Kali verhält sich im Endresultat genau so wie schwefelsaures, nur dass sich jenes erst mit dem Kalk zu schwefelsaurem Kali umsetzt. In Uebereinstimmung mit den Angaben von Emmet fand der Verf. hingegen, dass sich schwefelsaures Natron gegen Gyps indifferent verhält. Das gleiche gilt, im Widerspruche mit den gewöhnlichen Angaben, vom Weinstein, dessen Lösung auf ungebrannten Gyps keinerlei Wirkung übt, in der Kälte dagegen erhärtet Gyps, der mit kochender gesättigter Weinsteinlösung angerührt ist, augenblicklich, doch nur infolge einer Krystallisation des unveränderten Weinsteins, welcher in der Kälte nur sehr wenig löslich ist. Die Gypsgüsse mit Weinstein haben kein anderes Ansehen, als gewöhnliche; sie sind nichts als ein Gemenge von Weinstein- und Gypskrystallen. *(Polyt. Journ. CXCVI. 357.)*

Ueber das Erhärten des Mörtels hat W. Wolters im chemisch-technischen Laboratorium zu Braunschweig umfassende Versuche angestellt. Das Resultat derselben ist folgendes: Im Anfange findet nur Trocknung des Mörtels Statt, infolge deren die Kalktheilchen näher zusammenrücken und durch Adhäsion fest an einander halten: der Mörtel hat „angezogen“. Bis dahin ist die Aufnahme der Kohlensäure nur unbedeutend; nach dem „Anziehen“ wird sie lebhafter und in gleichem Schritte mit ihr mehrt sich die Festigkeit und Härte. Das letzte Stadium des Austrocknens ist zugleich dasjenige der eigentlichen Kohlensäuerung und steinigen Härte. Bei dieser steinigen Erhärtung wirkt die Kohlensäure lediglich in der Art, dass sie die noch getrennten aber an einander adhärirenden und in unmittelbarer Berührung befindlichen Theilchen des Kalkhydrats zu einer einzigen zusammenhängenden Masse von kohlensaurem Kalke verschmilzt. Dazu tritt die starke Adhäsion des kohlensauren Kalkes an die Steine des Gemäuers als ein weiteres bedingendes Moment. Die Aufnahme der Kohlensäure an sich giebt dem Mörtel noch keinen Zusammenhang; wenn er aber vorher einen gewissen Zusammenhang gewonnen hat, so verbindet sie die Kalktheilchen zu einer einzigen festen harten Masse von kohlensaurem Kalke, welche, an dem Sande und den Steinen haftend, auch diese mit verkittet. Das Anziehen des Mörtels ist also die unerlässliche Bedingung der Erhärtung; Zuführung von Kohlensäure vor dem Anziehen ist ein Hinderniss der Erhärtung für immer; sie erhält den Mörtel für alle Folge im Zustande des Breies. Die Theil-

chen des Kalkhydrats liegen dann zu weit auseinander, um durch den Uebergang in kohlensauren Kalk zu einer einzigen zusammenhängenden Masse zu verschmelzen. Der Druck des Mauerwerks wirkt natürlich fördernd. Die Aufnahme von Kohlensäure verläuft sehr langsam; oft findet sich noch nach Jahrhunderten im Innern der Mauern kaustischer Kalk (vergl. HEEREN, *C.-Bl. 1870. 141).* Als secundärer Process gesellt sich noch eine schwache Aufschliessung des Quarzsandes unter Bildung von Silicaten hinzu. *(Polyt. Journ. CXCVI. 343.)*

Bibliographie.

Becker, A., Anilin-Färberei. Das Gesammte der Färberei und Druckerei mit Kohlentheerfarbstoffen auf Wolle, Baumwolle und Seide. Nach dem Tode des Verf.'s neu bearb. und bis auf die neueste Zeit fortgeführt v. Priv.-Doc. Dr. *M. Reimann.* 4. verm. Aufl. Mit einigen 70 Garn- u. Stoffmustern. (In 6 Liefgn.) 1., 2. u. 3. Liefg. gr. 8. (128 S. u. 6 Taf. Muster.) Berlin, Grieben à 1 Thlr.

Decker, Prof. Aug., Physik und Chemie auf ihrer ersten Unterrichtsstufe f. d. höh. Klassen der Volksschulen u. f. Töchtersch. gr. 8. (X, 112 S. mit eingedr. Holzschn,) Troppau, Schüler 1/3 Thlr.

Hager, Dr. Herm., Untersuchungen. Ein Handb. der Untersuchung, Prüfung und Werthbestimmung aller Handelswaaren, Natur- u. Kunsterzeugnisse, Gifte, Lebensmittel, Geheimmittel etc. Mit zahlr. eingedr. Holzschn. (In ca. 16 Lfgn.) 1. Lfg. gr. 8. Breslau, Günther 1/2 Thlr.

Hofer, Lehrer Prof. **Joh.**, Lehrb. d. Experim.-Physik f. Mittel-, Gewerbs- u. Handelsschulen, sowie zum Selbstunterr. 1. Bd. 3. durchaus umgearb. Aufl. Mit zahlr. in den Text gedr. Holzschn. 8. (IV, 167 S.) Wien 1869, Sallmeyer & Co. 2/3 Thlr.

Husemann, Prof. Dr. **Aug.** u. Priv.-Doc. Dr. **Theod. Husemann**, Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmakologischer u. toxicologischer Hinsicht. Für Aerzte, Apotheker, Chemiker u. Pharmakologen. 2. Lfg. gr. 8. (S. 257—528.) Berlin, Springer's Verl. à 1 1/3 Thlr.

Jacobsen, Dr. **Emil**, Chemisch-technisches Repertorium. 8. Jahrg. 1869. 1. Halbjahr. gr. 8. (VIII, 149 S.) Berlin, Gärtner 2/3 Thlr.

Kerpely, Prof. **A. K.**, Bericht üb. die Fortschritte der Eisenhüttentechnik im J. 1867. Nebst einem Anhang, enth. die Fortschr. der anderen metallurg. Gewerbe. 4. Jahrg. Mit 7 lith. Taf. (in qu. Fol.) gr. 8. (XVI, 365 S.) Leipzig 1869, Felix 4 2/3 Thlr.

Knapp, Prof. Dr. **Friedr.**, Lehrb. der chemischen Technologie, zum Unterrichte u. Selbststudium. 3. umg. u. verm. Aufl. Mit zahlreichen in den Text eingedr. Holzschn. 1. Bd. 2. Abth. 4. Lfg. (Schluss d. 1. Bds.) gr. 8. (VIII u. S. 577—802.) Braunschweig, Vieweg & S. 1 Thlr. (1 Bd. cplt. 7 Thlr.)

Knott, Pfr. **J.**, Das Wachsthum der Pflanzen. Ein leichtfasslicher Unterricht in d. Physiologie u. Ackerbauchemie. 8. (III, 280 S.) Landshut, Thomann 9 Gr.

Krebs, Oberl. Dr. **Geo.**, Lehrb. d. Physik u. Mechanik f. Real- u. höh. Bürgersch., Gewerbesch. u. Seminarien. Mit 317 eingedr. Holzschn. u. 2 lith. Taf. gr. 8. (XII, 248 S.) Wiesbaden, Kreidel 1 Thlr. 6 Gr.; geb. n. 1 1/3 Thlr.

Kremers, P., Physikalisch-chemische Untersuchungen. 1. Heft, nebst 6 lith. Fig.-Tafeln (in gr. 4. u. qu. gr. Fol.). gr. 8. (80 S.) Wiesbaden, Limbarth 2/3 Thlr. (1 fl. 12 kr. rh.)

Larisch, Dr. **E.**, Kurzes Lehrb. der Physiologie des Menschen in 20 Vorträgen nach den neuesten Ansichten u. mit bes. Berücksichtigung der medic. Doctorats- u. Staatsprüfgn. bearb. 8. (XII, 296 S. m. 1 Steintafel.) Marburg, Ehrhardt 1 Thlr. 22 Gr.

Lersch, Dr. **B. M.**, Hydrochemie od. Handb. d. Chemie der natürl. Wässer, nach den neuesten Resultaten der Wissensch. 2. Aufl. [Neue Ausg. durch Zusätze verm.] gr. 8. (XII, 718 S. m. eingedr. Holzschn. u. 2 Steintafeln.) Bonn, Henry 2 Thlr.

— — Hydrophysik od. Lehre vom physikal. Verhalten der natürl. Wässer, namentl. v. der Bildung der kalten u. warmen Quellen. 2. Aufl. [Neue Ausg. durch Zusätze vermehrt.] gr. 8. (IV, 283 S. m. 1 Holzschnitt u. 4 Steintafeln.) Bonn, Henry 1 Thlr.

Liebreich, Dr. **Oscar**, Das Chloralhydrat, ein neues Hypnoticum u. Anästheticum u. dessen Anwendung in der Medicin. Eine Arzneimitteluntersuchung. 2. unv. Aufl. 2. Abdr. gr. 8. (III, 60 S.) Berlin 1869, O. Müller 16 Gr.

Lohrscheid, Lehrer Dr. **J.**, Die Spectralanalyse gemeinfasslich dargestellt, 2. umg. sehr verm. Aufl. Mit 51 in den Text eingedr. Holzschn. u. 7 (lith.) Tafeln, von denen 5 in Farbendr. (in gr. 8. u. qu. 4.) gr. 8. (VIII, 191 S.) Münster, Aschendorff 1 Thlr.

Lorscheid, Lehrer Dr. **F.**, Lehrb. der anorgan. Chemie. Mit 57 in den Text gedr. Abbild. (in Holzschn.) u. e. (lith.) Spectraltafel in Farbendruck. gr. 8. (XII, 260 S.) Freiburg i. Br., Herder 1 Thlr. (1 fl. 45 kr.)

Meissner, Dr. G., Neue Unters. üb. d. elektrischen Sauerstoff. Mit 2 lith. Taf. (in qu. gr. 4. u. qu. Fol.) [Aus d. Abh. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen.] gr. 4. (110 S.) Göttingen 1869, Dietrich 1⅓ Thlr.

Mittheilungen, photographische. Zeitschr. des Vereins zur Förderung der Photographie. Herausg. von Dr. *Hermann Vogel*. 7. Jahrg. April 1870 — März 1871. 12 Nrn. [Nr. 74—84] (à ca. 2 Bog. u. Photogr. gr. 8. Berlin, Oppenheim halbjährig 1⅓ Thlr.

Moesta, Dr. **Fr. A.**, Ueber das Vorkommen der Chlor-, Jod- u. Bromverbdgn. des Silbers in der Natur. Ein Beitr. zur Kenntniss der geologischen u. bergbaulichen Verhältnisse v. Nordchile. Mit 4 (lith.) Tafeln (wovon 2 in Bunt- u. 2 in Tondruck, in Lex.-8. u. qu. 4.) Lex.-8. (VII, 47 S.) Marburg, Ehrhardt 1⅓ Thlr.

Mohr, Med.-R. Dr. **Frdr.**, Lehrb. der chemisch-analytischen Titrirmethode. Nach eigenen Versuchen u. systematisch zusammengestellt. Für Chemiker, Aerzte u. Pharmaceuten etc. 3. durchaus umg. Aufl. Mit 147 in den Text eingedr. Holzschn. u. angehängtem Berechnungsstab. 2. Abth. [Schluss]. gr. 8. (S. XIII—XXII u. 353—708.) Braunschweig, Vieweg & Sohn à 1⅚ Thlr. (cplt. 3⅔ Thlr.)

Payen's, A., Handbuch der technischen Chemie. Nach der 5. Aufl der *Chimie industrielle* frei bearb. von Prof. *F. Stohmann* u. Priv.-Doc. *Carl Engler*. 2. Bd. 1. Lfg. v. *F. Stohmann*. Mit 44 eingedr. Holzschnitten u. 12 Kupfertafeln (in qu. 4.). gr. 8. (S. 1—208.) Stuttgart, E. Schweizerbart 1⅓ Thlr. (2 fl. 20 kr. rh.) (I. 1. u. II. 1.) 2⅔ Thlr. (4 fl. 40 kr. rh.)

Reactionsschema f. d. qualitat. Analyse zum Gebrauche im chem. Laboratorium zu Berlin. In Tondruck. Lith. u. color. qu. Fol. Berlin, A. Hirschwald. In Umschlag ¼ Thlr.

Rubién, Dr. **Emil**, Kurzer Leitfaden f. d. Unterricht in d. unorg. Chemie für höhere Bürgerschulen bearb. 8. (VI, 69 S.) Wriezen, Riemschneider ¼ Thlr.

Schmidt, Dr. **Franz Xav.**, Lehrb. der gewerbl. Chemie f. d. Unterricht an gewerbl. Fortbildungsschulen, techn. Lehranstalten, Realgymnasien sowie für d. Selbstunterricht. 2. Thl. Organ. Chemie. Mit in den Text eingedr. Holzschn. Lex.-8. (X, 195 S.) Erlangen, Enke n. 1 Thlr. (1 fl. 42 kr. rh.) (cplt. n. 2 Thlr. 18 Gr. — 4 fl. 24 kr. rh.)

Sell, Priv.-Doc. Dr. **Eugen**, Grundzüge der modernen Chemie. Nach der 2. Aufl. von A. Naquet's principes de chimie deutsch bearb. u. herausgeg. 2. Bd. Organische Chemie. Mit vielen in den Text gedr. Holzschn. gr. 8. (IV, 648 S. mit 1 Tab. in qu. Fol.) Berlin, A. Hirschwald 3 Thlr. (cplt. n. 5 Thlr.)

Stöckhardt, Hofr. Prof. Dr. **Jul. Ad.**, Die Schule der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente. Zum Schulgebrauch u. zur Selbstbelehrung, insbes. für angehende Apotheker, Landw., Gewerbtreibende etc. 16. verb. Aufl. Mit 219 in den Text eingedr. Holzschn. u. einer farb. (lith.) Spectraltafel. 8. (XXIV, 830 S.) Braunschweig, Vieweg & Sohn 2 Thlr.

Trauzl, Ob.-Lieut. **Isid.**, Explosive Nitrilverbindungen insbesond. Dynamit u. Schiessbaumwolle, deren Eigenschaften u. Verwendung in der Sprengtechnik. Mit mehreren (eingedr.) Holzschnitten. 2. umgearb. Aufl. gr. 8. (VI, 186 S.) Wien, Gerold's Sohn in Comm. 1 Thlr. 6 Gr.

Wagner, Dr. **Rud.**, Atomgewichte der Elemente. Imp.-Fol. Würzburg, Stahel. 8 Gr. (24 kr.)

Wagner, Prof. Dr. **Johs. Rud.**, Grundriss der chem. Technologie. Mit 20 eingedr. Holzschn. 8. (XII, 486 S.) Leipzig, O. Wigand 1⅓ Thlr.

Wirth, **G.**, Fortschritte der Naturwissenschaften mit besond. Berücksichtigung ihrer prakt. Anwendg. 1. Heft. 8. (IV, 115 S. mit 1 Chromolith.) Langensalze, Gressler 12 Gr.

Wolff, Prof. Dr. **Emil**, Prakt. Düngerlehre mit e. Einleitung üb. d allg. Nährstoffe d. Pflanzen. Gemeinverständlicher Leitf. d. Agriculturchemie. 3. Aufl. 8. (XII, 170 S.) Berlin, Wiegandt & Hempel 17 Gr.

Wretschko, M., Ueber die Reform d. naturwiss. Unterrichts an Mittelschulen. [Aus d. Zeitschr. f. österr. Gymnas.] gr. 8. (23 S.) Wien, Gerold's Sohn 6 Gr.

Wurtz, Prof. **Ad.**, Geschichte der chemischen Theorie seit Lavoisier bis auf unsere Zeit. Deutsch herausg. von Priv.-Doc. *Alph. Oppenheim*. 8. (VIII, 164 S.) Berlin, Oppenheim ⅚ Thlr.

Zwick, Lehr. Dr. **Herm.**, Lehrb der chem. Technologie, zum Geb. auch beim Unterrichte an techn. Lehranstalten, sowie zum Selbststudium für Chemiker, Techniker, Apotheker etc. Mit vielen eingedr. Holzschn. 2. Abth. [Schluss]. gr. 8. (S. VII—VIII u. 497—998.) München, Grubert 1 Thlr. 22 Gr. (3 fl. rh.) cplt. 3 Thlr. 22 Gr. (6 fl. 30 kr. rh.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt**.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 27. **Chemisches Central-Blatt.** 6. Juli 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

***Thomsen, J.**, Ueber die Wärmeentwickelung beim Mischen der Schwefelsäure mit Wasser. *(Ber. chem. Ges. III. 496.)* — ***Secchi**, Ueber die Verschiebung der Linien im Sonnenspectrum. *(C. r. LXX. 1213.)* — ***H. Ste-Claire Deville**, Wirkung des Wassers auf das Eisen und des Wasserstoffs auf das Eisenoxyd. *(C. r. LXX. 1201.)* — **Loschmidt** hat den Einfluss des Druckes auf die *Diffusion zweier Gase* ohne poröse Scheidewände untersucht, wobei sich ergab, dass die Diffusionsconstante k proportional ist dem reciproken Werthe des Druckes p. Da diese Constante dem Quadrate der absoluten Temperatur proportional ist *(C.-B. 1870. 209.)*, so ergiebt sich zur Bestimmung derselben die Formel $k = c\frac{(1 + \alpha t)^2}{p}$. Die hier auftretende Constante c ist für jede Combination zweier Gase aus den Versuchen zu bestimmen. Ausser den erwähnten Combinationen kamen noch in Betracht, CO_2:O, CO_2:CO, SO_2:H. *(Wien. Anz. 1870. 106.)* — Die Untersuchungen, welche **P. Groth** über die *Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution* angestellt hat, haben ergeben, dass durch Eintritt gewisser Atome und Atomgruppen für H in das Benzol und dessen Abkömmlinge die Krystallform derselben nur in mässiger Weise geändert wird. Der Eintritt von HΘ und $NΘ_2$ ändert die Krystalle nur in einer Richtung mit Beibehaltung der Form in den übrigen Richtungen und ihres Krystallsystems, wie eine Vergleichung des Benzols mit seinen Hydroxylabkömmlingen, und eine solche der Nitroverbindungen des Phenols, Chloranilins, Chlorbenzols und Dichlorbenzols unter sich und mit den Muttersubstanzen ergiebt; sie sind sämmtlich rhombisch. Der Eintritt von Chlor, Brom, Methyl bewirkt eine Aenderung des Systems in ein weniger reguläres, aber es bleiben doch noch die Winkel einer Zone den entsprechenden an der unveränderten Substanz nahe gleich. Das Benzol ist rhombisch, Dichlorbenzol, Dibrombenzol und Tetrachlorbenzol sind monoklinisch, haben aber fast denselben Prismenwinkel; (Perchlorbenzol ist rhombisch, Trichlorbenzol wahrscheinlich rhombisch) etc.; ähnlich ist das Winkelverhältniss zwischen dem rhombischen Monochloranilin und dem monoklinischen Monochlortoluidin. Der Eintritt von HΘ in das monoklinische Naphtalin ändert das System nicht, sondern variirt gleichfalls nur vorwiegend eine Axe. Die analoge Molecularstructur des Benzols (rhombisch), Naphtalins (monoklin.) und Anthracens (monoklin.) zeigt sich darin, dass sie das gleiche verticale Prisma (mit Winkel von 96½°, 98° 40′, 99° 7′) zeigen. Diese gesetzmässige Aenderung der Krystallform durch die Substitution von H nennt Vf. *Morphotropie* und nimmt demgemäss morphotropische Reihen an und schreibt Substituenten eine morphotropische Kraft zu. Der Betrag der morphotropischen Kraftäusserung muss abhängen von der specifischen morphotropischen Kraft des Substituens, von der chemischen Natur derjenigen Verbindung, in welcher die Substitution vor sich geht, von dem Krystallsystem der zu verändernden Verbindung und von der relativen Stellung der neu eintre-

tenden Gruppen zu den anderen Atomen des Moleküls. Als sicher ist anzunehmen, dass die Krystallformen isomerer Körper stets verschieden sind, um so mehr, je grösser ihre chemische Verschiedenheit durch die Art ihrer Isomorphie ist. Aehnliche geringe Aenderung des Axenverhältnisses wie HΘ und $NΘ_2$ bewirkt K in der Pikrinsäure und H_4N in der Phtalsäure; Aehnliches zeigt sich bei der Phosphorsäure. *(Ber. chem. Ges. III. 449; Berl. Monatsber. 1870. 247.)* — **Des Cloizeaux** berichtet über *die optischen Eigenschaften des Benzils und einiger Glieder der Kamphergruppe.* Von Zinin dargestellte Benzilkrystalle, welche ein regelmässiges hexagonales Prisma ohne Andeutung hemiedrischer Flächen bildeten, waren alle rechtsdrehend. Verf. hat nun Benzil (aus natürlichem und künstlichem Bittermandelöl) aus Aether, Alkohol, Aetheralkohol, Benzol, leichten Kohlenwasserstoffen krystallisiren lassen und die schönsten Krystalle aus der ätherischen Lösung erhalten: sie zeigten aber alle, wie die ursprünglichen Zinin'schen Krystalle, Combinationen der Formen e^2pb^1 oder $e^2pb^1e_{\frac{1}{2}}$, ohne Spur von Hemiedrie, aber die einen waren im polarisirten Lichte rechtsdrehend, die anderen linksdrehend. Lösungen der durch Auslesen getrennten Krystalle lieferten zuerst wieder Krystalle von derselben optischen Beschaffenheit, wie die gelösten, beim Umkrystallisiren aber wieder Gemenge. Eine concentrirte ätherische Lösung des Benzils erweist sich aber in selbst 30 Ctmr. dicker Schicht optisch neutral, wie das künstliche und natürliche Bittermandelöl. Das Benzil verhält sich also wie der Quarz, das chlorsaure, bromsaure und überjodsaure Natron. Verf. hat aber noch einige Substanzen gefunden, die, wie der gewöhnliche Kampher, in Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes drehen, krystallisirt dagegen nicht. Der *Patchoulikampher*, $C_{30}H_{30}O_2$, (Gal) bildet reguläre hexagonale Prismen ohne Andeutungen von Hemiedrie, die eine negative einaxige Doppelbrechung zeigen; die alkoholische Lösung dreht nach Verf. und Mascart in 20 Ctmtr. Länge für die Uebergangsfarbe bei 17° $\alpha j = -237°$; keine andere Flüssigkeit dreht so stark. Der *Menthakampher*, $C_{20}H_{20}O_2$, Nadeln oder hexagonale gestreifte Stäbchen, mit negativer Doppelbrechung, dreht in alkoholischer Lösung $\alpha j = -109°$ (Verf. und Mascart); der *Borneokampher*, $C_{20}H_{18}O_2$, flache Tafeln, anscheinend Oktaëderfragmente, ohne Wirkung auf das polarisirte Licht, dreht in alkoholischer Lösung $\alpha j = +33°4$ (Biot). Das Terekamphen, $C_{12}H_{16}$, dreht nach Berthelot $\alpha j = -63°$, das Einfach-Chlorwasserstoff-Terpentinöl, $C_{20}H_{16}$,HCl, nach Berthlot $\alpha j = -31°$. *(C. r. LXX. 1209.)* — **v. Obermayer** hat den *Brechungsquotienten* von 10-, 20- und 30 procentigen *Zuckerlösungen* für die sieben Frauenhofer'schen Linien von B bis H bestimmt. Von den bisher aufgestellten Beziehungen zwischen Brechungsvermögen und Dichten entspricht den Beobachtungen keine in genügender Weise. Dagegen ergab sich, dass der Unterschied des Brechungsquotienten einer Lösung gegen den des Wassers, durch die in der Volumseinheit der Lösung enthaltene Zuckermenge dividirt, für eine und dieselbe Linie eine constante Zahl giebt, deren Aenderung beim Uebergange vom rothen zum violetten Ende des Spectrums übrigens auch nur eine sehr geringe ist. *(Wien. Anz. 1870. 119.)* — **R. Wolf,** Die Decimaltheilung des Winkels und der Zeit. *(C. r. LXX. 1221.)* — **d'Abbadie,** über denselben Gegenstand. *(a. a. O.)*

Die *Umwandlung organischer Jodide in Bromide* lässt sich nach **A. Oppenheim** bewirken durch Quecksilberbromid, das jedoch nur die Hälfte seines Broms gegen Jod austauscht, so dass nur die Hälfte des Salzes zur Ausnutzung kommt. Das Kupferbromid zersetzt gleichfalls Jodide, und zwar schon in gewöhnlicher Temperatur, auch in wässriger Lösung, unter Bildung von Kupferjodür und Abscheidung von Brom, die Reaction hat aber den Nachtheil, dass sich das Brom an ungesättigte Verbindungen anlagert. *(Ber. ch. Ges. III. 442.)* — **P. Clamor Marquardt,** Die *Polybromide der Tetraammoniumbasen. (J. pr. Ch.* [2] *I. 429. C.-Bl. 1870. 258.)* — **H. Hübner** u. **Fr. C. G. Müller** haben aus *Essigsäure den Chlorkohlenstoff* $Ɵ_2Cl_6$ erhalten, wodurch gegen Samosadsky *(C.-Bl. 1870. 178.)* bewiesen wird, dass eine Vertretung des Sauerstoffs durch Chlor in der Essigsäure stattfindet. Es wurden 4 Grm. Chloracetyl erst mit 2 Aeq. PCl_5, das Product nochmals mit ebensoviel auf 180° erhitzt, wobei wiederholt die Salzsäure abgelassen wurde, dann noch 56 St. auf 210—200. Im Wasser schied sich der kampherartig riechende weisse Anderthalbchlorkohlenstoff ab, der aus Alkohol in salmiakähnlichen Federn und derben quadratischen Tafeln krystallisirte, wie ein Präparat der Göttinger Sammlung bei 182—183° (nicht 160°) schmolz und die Zusammensetzung $Ɵ_2Cl_6$ besass. *(Ztschr. Ch.* [2] *VI. 328.)* — **A. Kekulé** und **Th. Zincke** haben Untersuchungen über *die polymeren Modificationen des Aldehyds* angestellt, welche mit Sicherheit zu dem Resultate führten, dass es ausser dem gewöhnlichen Aldehyd nur zwei Modificationen giebt, den schmelzbaren und destillirbaren *Paraldehyd* und den unschmelzbaren und sublimirbaren *Metaldehyd.* Reiner Aldehyd erleidet, wie auch Geuther und Cartmell fanden, weder beim Erhitzen noch beim Abkühlen noch beim Aufbewahren Veränderungen, die polymere Umwandlung ist immer an die Gegenwart gewisser Substanzen geknüpft, die eine fermentartige Wirkung ausüben. In den meisten Fällen entstehen beide Modificationen, der Metaldehyd vorzugsweise in der Kälte, der Paraldehyd namentlich bei mittlerer und höherer Temperatur. Viele Substanzen (Spuren $ƟΘCl_2$, HCl, $SΘ_2$, $H_2SΘ_4$, $ZnCl_2$) verwandeln den Aldehyd grösstentheils in *Paraldehyd*

(nicht Chlorcalcium, Kaliumacetat etc.; Essigsäure ist überhaupt ohne Einwirkung). Durch Rectificiren lässt er sich nicht rein erhalten, weil dabei stets Rückbildung stattfindet; man muss entweder mit Wasser schütteln und das aufschwimmende Oel destilliren oder man lässt zweckmässiger den Paraldehyd ausfrieren und rectificirt. Der von Weidenbusch dargestellte Paraldehyd ist mit dem Produkte der Verff. identisch; auch der durch spontane Umwandlung aus Aldehyd entstehende Körper ist Paraldehyd. Der P. hat bei 15° eine Dichte von 0,998, erstarrt unter 10°, schmilzt bei 10,5, siedet bei 124°. Wassergehalt erniedrigt den Schmelzpunkt stark, Aldehydgehalt den Siedepunkt. Der P. löst sich in warmem Wasser weniger als in kaltem. Die alten Bestimmungen der Dampfdichte bestätigen Vff. Er wird durch Destilliren mit wenig H_2SO_4, HCl, $COCl_2$, $ZnCl_2$ vollständig in Aldehyd verwandelt; mit PCl_5 giebt er Aethylidenchlorid (Geuther). — Der *Metaldehyd* entsteht immer, wenn Aldehyd mit wenig HCl, $COCl_2$, SO_2 mit verdünnter H_2SO_4 einige Zeit unter 0° abgekühlt wird; auch kleine Mengen $CaCl_2$ und $ZnCl_2$ bilden Metaldehyd schon bei mittlerer Temperatur. Stets wird nur ein kleiner Theil des Aldehyds in M. umgewandelt, seine Menge nimmt beim Stehen nicht zu, bei Temperaturerhöhung sogar ab. Er bildet feine weisse Nadeln, auf $CaCl_2$ grössere Prismen (Fehling), in Wasser löst er sich nicht, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff in der Kälte wenig, leichter beim Erwärmen; beim Erkalten scheidet er sich in Nadeln wieder aus. Bei raschem Erhitzen sublimirt er plötzlich in feinen Nadeln; er sublimirt schon bei 112—115° langsam, selbst schon bei 100°, geht dabei aber zum Theil in gewöhnlichen Aldehyd über. In zugeschmolzenen Röhren (bei 112—115° in wenig Stunden) verwandelt er sich ganz in gewöhnlichen Aldehyd. Bei der Destillation mit wenig Schwefelsäure geht er in gewöhnlichen Aldehyd über, bei der Einwirkung von $COCl_2$ oder HCl in ein Gemenge von Aldehyd und Paraldehyd. PCl_5 erzeugt Aethylidenchlorid. Der Metaldehyd ist eine Vereinigung von mehreren (vielleicht 2) Aldehydmolekülen durch Sauerstoffbindung. Im Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3$, sind 3 Aldehydmoleküle durch Sauerstoffbindung ringförmig verkettet; als Acetyläthyläther des Aethylidenglykols (Lieben) kann er nach seinem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid (Geuther) und PCl_5 nicht betrachtet werden. *(Ber. ch. Ges. III. 468.)* — Zur Entscheidung der Frage, ob das *Chloralhydrat* das Wasser gewissermaassen als Krystallwasser oder in Form zweier Hydroxyle enthalte, $CCl_3 — CO.H + H_2O$, oder $CCl_3 — CH.OH.OH$ sei, liess **V. Meyer** auf Chloralhydrat etwas mehr als 2 Mol. Chloracetyl einwirken. Die Mischung entwickelt schon in der Kälte Ströme Salzsäure; giesst man sie nach kurzem Erwärmen in Wasser, so scheidet sich ein farbloses Oel ab, das gewaschen und getrocknet bei 185° (uncorr.) siedet, bei 17° eine Dichte von 1,4761 hat, angenehm frucht- und zugleich kampherartig riecht und beim Erhitzen mit conc. Kalilauge Chloroform bildet. Diese Verbindung, welche gleichfalls bei der Digestion gleicher Mol. Chloral und Chloracetyl entsteht, ist $CCl_3—COH,C_2H_3OCl$ oder $CCl_3 — C(O — C_2H_3O)H.Cl$ (gef. 62,79 p. c. Cl, 21,64 C und 2,17 H; br. 62,83 Cl, 21,24 C und 1,77 H), und entspricht dem Chloracetyl-Aldehyd. Dieses Resultat spricht gegen die Annahme von 2 Hydroxylen im Chloralhydrat und lässt dasselbe als eine moleculare Verbindung von Wasser und Chloral erscheinen, wofür auch die Dampfdichte (2,76) spricht; ein Gemenge vom Wasser- und Chloraldampf nach gleichen Mol. hat die Dichte 2,86, während die Formel $CCl_3 — CH.OH.OH$ 5,73 verlangt. *(Ber. ch. Ges. III. 445.)* — **H. Hübner** hat schon früher dieselbe Verbindung als eine bei 188—189° siedende, in Wasser unlösliche, aber sich, wie es scheint, langsam mit ihm zersetzende Flüssigkeit erhalten, als er Chloralhydrat oder Chloral mit Chloracetyl auf 170° erhitzte. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 345.)* — Nach **C. A. Martius** und **P. Mendelssohn-Bartholdy** verbindet sich nicht blos der Aethylalkohol (vergl. Personne, *C.-Bl. 1870. 66.)*, sondern auch die anderen *Fettalkohole* oder auch *Merkaptan* mit *Chloral;* mischt man gleiche Aeq. der wasserfreien Alkohole und Chloral, so tritt lebhafte Wärmeentwickelung ein und die Verbindungen erstarren nach dem Erkalten krystallinisch. Nebenproducte entstehen nicht. Die Dampfdichte der Verbindungen ist wie beim Chloralhydrat nur halb so gross als die berechnete. Mit den Aethern der Alkoholradicale verbindet sich das Chloral nicht. Das *Chloraläthylalkoholat* siedet bei 115—116°, erstarrt bei 40° strahlig krystallinisch; Dichte bei 40° (flüssig) 1,143; löst sich in kaltem Wasser langsam, beim Erwärmen aber vollständig, löst sich auch leicht in Aether, Alkohol, Essigäther, Petroleumäther und scheidet sich beim Erkalten in schönen langen Nadeln aus. Die *Methyl*verbindung ist der Aethylverbindung sehr ähnlich, siedet bei 98°. Die *Amyl*verbindung siedet bei 143° und hat bei 25° eine Dichte von 1,2340; erstarrt bei 25° krystallinisch, löst sich in Aether, Alkohol und Petroleumäther, krystallisirt aus letzterem in langen büschelförmigen Nadeln und zersetzt sich erst bei längerem Kochen in Amylalkohol und Chloralhydrat. Das *Chloralmerkaptid* ist krystallinisch, löst sich in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus diesen Lösungen leicht. Das Chloralhydrat von Thomsen *(C.-Bl. 1869. 1037.)* besitzt die Eigenschaften des Chloralalkoholats. Das Alkoholat besitzt nach O. Liebreich wesentlich andere physiologische Eigenschaften. Das reine Chloralhydrat siedet bei 95°. Vff. betrachten die erwähnten Verbindungen als intermediäre Trichloracetale:

$$\mathrm{CH}\begin{cases}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{OC_2H_5}\\ \mathrm{OC_2H_5}\end{cases}\qquad \mathrm{CH}\begin{cases}\mathrm{CCl_3}\\ \mathrm{OC_2H_5}\\ \mathrm{OC_2H_5}\end{cases}\qquad \mathrm{CH}\begin{cases}\mathrm{CCl_3}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{cases}\qquad \mathrm{CH}\begin{cases}\mathrm{CCl_3}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{OC_2H_5}\end{cases}\qquad \mathrm{CH}\begin{cases}\mathrm{CCl_3}\\ \mathrm{SH}\\ \mathrm{OC_2H_5}\end{cases}$$

Acetal Trichloracetal Chloral Chloralalkoholat Chloralmerkaptid. *(Ber. ch. Ges. III. 443.)* — **Roucher, Lebaigne** und **Jungfleisch** haben im Auftrag der *Soc. de pharm.* untersucht, ob die von Roussin *(C.-Bl. 1870. 31.)* erhaltene Verbindung Chloralhydrat, oder, wie Personne *(C.-Bl. 1870. 66.)* angab, *Chloralalkoholat* sei, und die Angaben von P. bestätigt gefunden. Das Präparat von R. enthielt fast 9 p. c. Cl weniger als das Chloralhydrat, aber soviel als das Alkoholat verlangt, giebt beim Erhitzen mit Kalihydrat neben Chloroform und ameisensaurem Kali Alkohol, schmilzt allerdings nahezu bei derselben Temperatur wie das Hydrat, siedet aber bei 113,5° (Hydrat bei 97—97.5°), hat bei 66° (auf Wasser von 4° = 1 bezogen) eine Dichte von 1,3286 (das Hydrat 1,5719 — 1,5771), löst sich viel langsamer in kaltem Wasser und schmilzt beim Erwärmen mit Wasser vorher, was das Hydrat nicht thut. *(J. pharm. X. 206.; Ztschr. Ch.* [2] *VI. 351.)* — **A. Saytzeff** hat den *primären normalen Butylalkohol in den secundären Butylalkohol* (Methyl-Aethylcarbinol) übergeführt. Das Butylen, $\mathrm{CH_3.CH_2.CH_2.CH_2}$, welches beim Erwärmen des Jodürs, $\mathrm{CH_3.CH_2.CH_2.CH_2J}$, vom normalen Butylalkohol, entstand, wurde mit JH verbunden; dieses Jodür, $\mathrm{CH_3.CH_2.CHJ.CH_3}$, das bei 116—120° siedete, wurde in den Essigäther (Siedep. 110—113°) und den Alkohol (Siedep. 97—100°) übergeführt; der Alkohol gab bei der Oxydation Methyläthylketon und Essigsäure. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 327.)* — **v. Gorup-Besanez** und **F. Grimm** haben durch Destillation von caprinsaurem Kalk und essigsaurem Kalk neben Caprinon und einer unterhalb 200° siedenden Flüssigkeit *Methylcaprinol*, $\mathrm{C_9H_{19}—CO—CH_3}$, (Siedep. 223—224°) erhalten, das sich in allen Stücken als identisch mit dem *Rautenöle* erwies. *(Ber. ch. Gesch. III. 518.)* — Wenn man reines *Jodallyl* (Siedep. 100—103°) am Rückflusskühler anhaltend mit Oxalsäure erhitzt, so bildet sich nach **A. Oppenheim** nicht blos Ameisensäure, sondern nach einigen Tagen ist auch sein Siedepunkt auf 90—95°, nahezu den des Isopropyljodürs gesunken. Es wird sonach wahrscheinlich, dass bei der Reaction der Oxalsäure auf Glycerin neben ameisensaurem Allyl auch ameisensaures Isopropyl entsteht und das so gewonnene Bromallyl auch Bromisopropyl enthält. Auch wenn man Milchsäure oder Nitrobenzol mit Oxalsäure erhitzt, entsteht Ameisensäure, ohne dass jedoch diese Substanzen reducirt würden. *(Ber. ch. Ges. III. 443.)* — **E. Klimenko** liess auf *Pyrotraubensäure* (Siedep. 160—170°) 4—5 Theile (überschüssiges) Phosphorchlorid erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter einigem Erwärmen, einwirken und mischte das Product, da es sich (bei 103—105° Siedep.) durch Destillation nicht vom Phosphoroxychlorid trennen liess, mit (3—4 Vol.) Alkohol, bis keine Gasentwickelung mehr eintrat. Wasser schied ein schweres rothbraunes Oel ab, das nach dem Waschen und Trocknen unter schwacher Salzsäureentwickelung bei 160° destillirte. Das Destillat war farblos, hatte Apfelgeruch, bei 0° eine Dichte von 1,2493 und besass die Zusammensetzung des *Dichlorpropionsäure-Aethers*, $\mathrm{C_5H_8Cl_2O_2}$ (gef. 34,94 — 34,95 p. c. C, 4,78 — 4,84 H, 41,55 und 41,79 Cl; ber. 35,09 C, 4,68 H, 41,52 Cl). Starkes wässriges Ammoniak zersetzt den Aether unter Bräunung und Abscheidung von Chlorammonium; verdünntes Ammoniak verwandelte ihn in etwa 30 Stunden in eine weisse krystallinische, in Alkohol sehr leicht, in Wasser schwerer lösliche Masse; die wässrige Lösung färbt sich an der Luft gelb; aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Substanz in grossen rechtwinkligen Blättern; schmilzt bei 116°, verflüchtigt sich in offenen Gefässen, ohne vorher zu schmelzen (schon bei gewöhnlicher Temperatur) und hat die Zusammensetzung $\mathrm{C_3H_5Cl_2NO}$ (gef. 25,80 p. c. C 3,95 H, 50.34 Cl und 9.40 N; ber. 25,35 C, 3,52 H, 50,00 Cl und 9,86 N. Der Aether zersetzt sich mit Wasser bei 160° in Salzsäure und einen weissen amorphen Körper, der in Wasser, in Alkohol und in Aether unlöslich ist, leicht aber in ätzenden und kohlensauren Alkalien; der flüssige Röhreninhalt giebt mit Kalk ein amorphes Salz. Beim Kochen mit Kalk oder Baryt zersetzt sich der Aether leicht; es bilden sich Chlormetalle und organische Salze, von denen das Kalksalz amorph ist, das Barytsalz aber in Warzen zu krystallisiren scheint. *(Ber. ch. Ges. III. 465.)*

R. Lex führt *einige neue Reactionen des Phenols* auf. Reine verdünnte Salpetersäure verändert das Phenol in wässriger Lösung selbst beim Kochen nicht; die geringste Beimischung von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure führt zur Bildung von Nitroproducten; conc. Salpetersäure oder ein Nitrit und eine Säure färben gelb und es scheiden sich allmälig dunkelbraune Oeltröpfchen ab. Die Flüssigkeit wird durch überschüssiges Natron dunkelbraun, dann beim Erwärmen mit Zucker, Aluminium, Zink heller und in dünner Schicht an der Luft oder auf Zusatz von unterchlorigsaurem Salze intensiv blau; durch Säuren, selbst Kohlensäure, wird die blaue Substanz geröthet. Aether und Alkohol nehmen die rothe und die blaue, Chloroform nur die rothe Substanz auf; beim Verdunsten dieser Lösungen bleiben theerartige Tropfen zurück. Eine ähnliche blaue, wenn auch nicht so intensiv blaue Substanz entsteht aus Phenol-Ammoniak beim Erwärmen mit unterchlorigsaurem Salze, beim Behandeln mit Brom, beim Kochen mit Jod oder mit Chlorwasser, beim Kochen mit Bariumsuperoxyd oder bei Stehen an der Luft. α- und β-Nitrophenol, Dinitrophenol, Trinitrophenol, Nitrokresol, Dinitrokresol und Dinitronaphtol geben mit Zucker und Kalk

keine ähnliche blaue Substanz. Das Thymol verhält sich wie das Phenol-Ammoniak, mit Ausnahme der Haloide. *(Ber. ch. Ges. III. 457.)* — **Fr. Pfannkuch** erhielt beim Erhitzen von Phenolkalium mit benzoësaurem Kali neben Benzol nicht unbeträchtliche Mengen *Diphenyl*, $C_6H_5OK + C_6H_5COOK = (C_6H_5)_2 + COO_2K_2$. Man erhält es rein, wenn man es mit Natronlauge vom anhaftenden Phenol befreit, einmal mit Wasserdämpfen destillirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Durch Erhitzen der Alkalisalze der Fettsäuren mit Phenolkalium dürften sich die Homologen des Benzols darstellen lassen, wofür ein vorläufiger Versuch mit essigsaurem Kali spricht. Vf. will die Versuche auf die dem Phenolkalium analogen und homologen Verbindungen der aromatischen Reihe und ihre Chlor- und Nitroderivate, sowie auch auf die Alkoholate der Fettsäurereihe ausdehnen. *(J. pr. Ch. [2] I. 451.)* — **S. Cannizzaro** liess festes *Chlorcyan*, Cy_3Cl_3, auf *Benzylalkohol* einwirken und erhielt 1) eine äusserst geringe Menge bei 153° schmelzender Nadeln von der Zusammensetzung des Benzylcyanurats; 2) schöne, grosse, harte, bei 143° schmelzende Prismen, welche 74,76—75,31 p. c. C, 5,94—6,15 H und 11,19 N enthielten und 3) *Benzylurethan*, $CO\begin{cases}NH_2\\OC_7H_7\end{cases}$, Nadeln; sehr leicht löslich in Alkohol, mässig in Aether, wenig in heissem Wasser, aus welchem es in grossen Blättern krystallisirt. Schmelzp. 86°. Zerfällt bei ungefähr 220° in Benzylalkohol und Cyanursäure, beim Erhitzen mit Barytwasser in Benzylalkohol, kohlensauren Baryt und Ammoniak. *(Ber. ch. Ges. III. 517.)* — **Ed. Czumpelik** hat *Nitrobenzylcyanid* u. *Amidobenzylcyanid* dargestellt. Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, setzt sich mit alkoholischem Cyankalium schnell und glatt zu Benzylcyanid um. Das Cyanid wurde in rauchende Salpetersäure eingetröpfelt und die Mischung, nachdem sie über Nacht gestanden hatte, in Wasser eingegossen, wobei sich ein öliger, bald krystallinisch erstarrender Körper ausschied, der mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol krystallisirt wurde. *Nitrobenzylcyanid*, $C_6H_4(NO_2)(CH_2.CN)$, (gef. 17,86, ber. 17,26 p. c. N), zolllange Nadeln, die sich mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung intensiv roth, durch Säure wieder grün färben. Der Nitrokörper wurde mit Zinn- und Salzsäure behandelt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt, das sich beim Concentriren ausscheidende salzsaure Salz (schöne Tafeln) mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt: $C_6H_4(NH_2)(CH_2.CN), ClH$ (gef. 56,72 p. c. C, 5,51 H, 20,83 Cl; ber. 56,98 C, 5,34 H, 21,07 Cl); das Platinsalz $2(C_8H_8N_2, ClH) + PtCl_4$ gab 29,06 u. 29,03 p. c. Pt (ber. 29,19). Aus dem salzsauren Salze wurde das *Amidobenzylcyanid* gewonnen durch Natronlauge, Schütteln mit Aether und Verdunsten: concentrische schuppenförmige Krystalle. Die Basis löst sich in heissem Wasser, scheidet sich beim Erkalten nicht ab, beim Eindampfen als Oel. Behandelt man das Nitrobenzylcyanid in absolutem Alkohol unter Abkühlen mit der nöthigen Menge Natriumamalgam, so wird die Flüssigkeit erst roth und nach längerer Zeit schön blau; Salzsäure und Wasser fällen aus der Lösung einen gallertartigen grünen Körper, der sich in alkoholischer Natron- oder Kalilösung mit intensiv blauer Farbe löst und durch verdünnte Säuren wieder in grünen Flocken gefällt wird. Das Amidobenzylcyanid lässt sich auch als ein Toluidin auffassen, in welchem ein H des Methyls durch CN ersetzt ist. *(Ber. chem. Ges. III. 472.)* — **Ed. Czumpelik** hatte die Absicht, aus *α Cymol*, $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$, Monochlorcymol, $C_{10}H_{13}Cl$, und aus diesem Abkömmlinge darzustellen. Auf siedendes Cymol wirkt ein mässiger Chlorstrom regelmässig unter Entwicklung von Strömen HCl ein, bei stärkerer Chlorentwicklung entzündet sich aber der Dampf. Verf. liess daher die berechnete Menge Chlor mit Kohlensäure verdünnt einwirken. Das gewaschene Product zersetzte sich bei der Rectification und enthielt nur 15,69 p. c. Cl (statt 21,07). Als es mit conc. alkoholischer Lösung von Kaliumacetat auf 150° erhitzt wurde, schied sich viel Chlorkalium ab und von 236° an destillirte ein Oel von dem Geruche des Rosenholzöls, welches nahezu die Zusammensetzung des *Cumylacetats* $C_{10}H_{13}.O.C_2H_3O$ besass (gef. 74,04 C und 9,9 H, 73,91 C und 9,98 H; ber. 75,01 C und 8,33 H), wahrscheinlich aber noch etwas Cymol beigemengt enthielt. — Bei der Einwirkung des Chlorcymols auf eine alkoholische Lösung von Cyankalium entstand ein Körper, der wie Benzylcyanid aussah und ebenso betäubend nach Cyan roch. *(Ber. ch. Ges. III. 481.)* — Versuche von **Ed. Czumpelik**, eine *Bromcuminsäure* darzustellen, welche das Brom in der Seitenkette enthielt *(Brompropylphenylameisensäure)* $C_6H_4(C_3H_6Br)(COOH)$, haben nicht ganz zum Ziele geführt *(vgl. C.-Bl. 1870. 162*, 302.)*; mehrere beim Schmelzpunkte der Cuminsäure erhaltene Producte enthielten nur 14,61—16,40 p. c. Br (statt 32,93); das beim Siedepunkte der Cuminsäure erhaltene Product enthielt nur 5,88 p. c.; wurden Lösungen von Cuminsäure in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform bei 30—40° mit abgewogenen Mengen Brom versetzt, so entstand eine Säure mit 13,62—16,46 p. c. Br. Beim Erhitzen von Cuminsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure und der erforderlichen Menge Brom wurde eine Säure mit 24,25 p. c. Br gewonnen. Durch Kochen der gebromten Cuminsäure mit alkoholischer Kalilösung wurde eine Säure annähernd von der Zusammensetzung der *Aethoxylpropylphenylameisensäure* $C_6H_4(C_3H_6.OC_2H_5)(COOH)$ erhalten (gef. 69.04—69.58 p. c. C u. 6.93—7,46 H, ber. 69,23 C u. 7,69 H). Beim Erhitzen im Kohlensäurestrome giebt die gebromte Cuminsäure HBr ab und geht in *Allylphenylameisensäure* über, deren

Barytsalz der Formel $C_{20}H_{18}Ba\Theta_4 + H_2\Theta$ entspricht (gef. 3.25 p. c. $H_2\Theta$, ber. 3.78; gef. 52,04 p. c. C, 4,22 H, 29,63 Ba, ber. 52,24 C, 3,91 H, 29,9 Ba). Die Cuminsäure zeigt also hierin eine grosse Aehnlichkeit mit der Hydrozimmtsäure. (*Ber. ch. Ges. III. 476.*)

H. Hlasiwetz u. **J. Habermann** haben die *Umsetzungsproducte der Zuckerarten durch Chlor* studirt. Es lag in ihrer Absicht, zu ermitteln, welche Zuckerarten dabei, wie der Milchzucker, $C_6H_{10}\Theta_5$, aus welchem Hlasiwetz und Barth (*C.-Bl. 1862. 582*) durch Behandeln mit Brom und dann mit Silberoxyd (Isodiglykoläthylensäure) Lactonsäure, $C_6H_{10}\Theta_6$, erhielten, Säuren mit unverändertem Kohlenstoffgehalt lieferten, wobei sich ergab, dass den gährungsfähigen Zuckerarten diese Eigenschaft zukommt, während schwer oder nicht gährende Zucker dabei kohlenstoffärmere Säuren geben. Die Lösungen wurden mit Chlor gesättigt, das überschüssige Chlor durch einen Luftstrom verdrängt und die Flüssigkeit mit Silberoxyd neutralisirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, die concentrirte, kaum gefärbte Säure in die Kalksalze verwandelt, welche, wenn auch langsam, krystallisiren; aus diesen wurde das Bleisalz und dann die freie Säure dargestellt. Der *Traubenzucker*, $C_6H_{12}\Theta_6$, lieferte *Gluconsäure*, $C_6H_{12}\Theta_7$, ein saurer Syrup, dessen Kalk- und Barytsalz sowie dessen Aethyläther leicht und schön krystallisiren; amorph sind die Salze des Bleis, Cadmiums und der Alkalien. Der Glukonsäure geht wahrscheinlich die Bildung von Chlorglucose, $C_6H_{12}\Theta_6Cl_2$, voraus; eine Substitution von H durch Cl findet nicht statt. Der *Rohrzucker* liefert gleichfalls Gluconsäure. Die *Levulose* und das *Sorbin* geben *Glykolsäure*, $C_6H_{12}\Theta_6 + 3\Theta = 3\,C_2H_4\Theta_3$, das Phloroglucin neben viel Salzsäure *Dichloressigsäure*, $C_6H_6\Theta_3 + Cl_{12} + 3\,H_2\Theta = 6\,HCl + 3\,C_2H_2Cl_2\Theta_2$. Die Lactose und Glucose verhalten sich also wie die Fumarsäure (welche durch das Zwischenglied der Dibrombernsteinsäure zu Aepfelsäure wird); sie sind ungesättigte Verbindungen; der Traubenzucker nimmt den Sauerstoff an dieselbe Stelle auf, wie bei der Umwandlung in Mannit den Wasserstoff, wodurch sich die Gluconsäure von der ihr isomeren Mannitsäure v. Gorup's unterscheidet (der Mannit wird durch Chlor bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen). Der Glucose ertheilen Verff. die Formel

```
HΘ.H₂C    CH₂.ΘH
    |       |
HΘ.H C    CH .ΘH
    |       |
  HΘ.C = C.ΘH
```

Bei der Gährung sättigen sich die untersten C-Atome mit den 4 untersten Θ-Atomen, und das Molekül zerfällt in $2\,C\Theta_2$ und $2\left\{\begin{array}{l}CH_2.\Theta H\\ CH_3\end{array}\right.$; die Aldehydgruppe $C\Theta H$ würde ihr in manchen Stücken aldehydartiges Verhalten (Reduction) erklären; die Formel erklärt ferner, warum sich mit der Glucose nur 4 Mol. Acetyl verbinden (Schützenberger und Naudin *(C.-Bl. 1869. 683)*. Im Mannit ist die doppelte Bindung der 2 untersten C-Atome durch Hinzutritt von 2 H in die einfache verwandelt; die Stelle dieser 2 H an den beiden C-Atomen nehmen in der Chlorglucose 2 Cl ein, in der Gluconsäure dagegen ein Θ-Atom. Wird der Mannit zu Mannitsäure oxydirt, so tritt an Stelle von 2 H-Atomen in einer der $CH_2\,\Theta H$-Gruppen ein Atom Θ (die Gruppe wird zu Carboxyl), und in der Zuckersäure sind auch die 2 H-Atome der anderen symmetrischen Gruppe durch Θ ersetzt. Damit stimmt die Auffassung der Mannitsäure als einbasische und sechsatomige, die der Zuckersäure als zweibasische und sechsatomige Säure. Die Gluconsäure und die Lactonsäure dagegen enthalten kein Carboxyl, sie gehören einer besonderen Classe von Säuren an, welche den Aldehydsäuren (*C.-Bl. 1870. 33*) am nächsten stehen; das Bleisalz dieser Säure enthält auf C_6 4 At. H durch Metall ersetzt, die übrigen Salze (deren Lösungen sauer reagiren) nur 1 H. Die Lactonsäure würde eine ähnliche Constitution besitzen, wie die Gluconsäure, in der Lactose jedoch statt der beiden Gruppen $CH_2.\Theta H$ der Glucose die unter sich einfach gebundenen Gruppen CH_2 und $CH.\Theta H$ enthalten sein. — Ein Zucker (Levulose, Sorbin), welcher bei der Einwirkung von Chlor etc. Glykolsäure liefert, könnte gedacht werden als ein unter Austritt von 6 At. H entstandenes Condensationsproduct von 3 Mol. Glykol $H\Theta.H_2C—CH_2.\Theta H$:

```
HΘ.HC — CH.ΘH
    |     |
HΘ.HC   CH.ΘH
    |     |
HΘ.HC — CH.ΘH
```

In der einfachen Bindung der C-Atome liesse sich die geringere Widerstandsfähigkeit des Moleküls gegen Chlor erkennen. Bei der Einwirkung des Chlors zerfiele das Molekül in querer Richtung in drei symmetrische Stücke $CH_2.\Theta H — C\Theta H$, Glykolsäurealdehyd, welches unter Chloraddition erst $CH_2\,\Theta H — CCl_2\,\Theta H$ und dann Glykolsäure, $CH_2.\Theta H — C\Theta.\Theta H$ gäbe. Wären die Bruckstücke $C_2H_4\Theta_2$ Essigsäure, so müsste die Glykolsäure aus Chloressigsäure, also unter Bildung von HCl entstehen, was nicht der Fall ist. — Da das Phloroglucin Dichloressigsäure giebt, so kann es nicht der aromatischen Reihe angehören; es enthält aber 3 durch Benzoyl ersetzbare H-Atome (HΘ) und ausserdem 3 durch Brom ersetzbare; da es nun durch Chlor zerfällt, wie die nicht gährungsfähigen Zucker, so kommt ihm wahrscheinlich die Structurformel

```
 |
HC — CΘH
 |
HC — CΘH
 |
HC — CΘH
```

zu. Der Spaltung in 3 horizontale Stücke $CH — C\Theta H$ folgt ohne vorausgehende Essigsäurebildung sofort die Entstehung der Dichloressigsäure: $CH — C\Theta H + Cl_4 + H_2O = CHCl_2 — C\Theta\Theta H + 2\,HCl$. Danach könnte das Phloroglucin bestehen aus 3 Mol. Glykolsäurealdehyd minus $3\,H_2\Theta$. Ein Isomeres des Phloroglucins würde entstehen durch Condensation von 6 Mol Formaldehyd unter Austritt von Wasser: $6\,CH.\Theta H — 3\,H_2\Theta = C_6H_6\Theta_3$.

Carius fasst die Phenakonsäure auf als eine Verbindung von 3 Mol. ƟH — ƟƟƟH, wonach diese Säure zu dem Phloroglucin im Verhältnisse der Säure zum Aldehyd stehen würde; bei der Oxydation des Phloroglucins mit übermangansaurem Kali erhielten Verff. indess nur Oxalsäure, offenbar weil der Sauerstoff unter diesen Verhältnissen das Molekül des Phloroglucins wie das Chlor sprengt. Verff. untersuchen nach dieser Methode die Proteinkörper. *(Ber. ch. Ges. III. 486.)* — * **H. Hlasiwetz**. Ueber die Constitution der Verbindungen aus der Kamphergruppe. *(A. a. O. 539.)* —

J. L. Soret entgegnet auf die Einwürfe, welche Wolffenstein *(C.-Bl. 1870. 210)* gegen seine *Bestimmung der Dichtigkeit des Ozons* durch Absorption mit Terpentinöl oder Zimmtöl erhoben hat, dass unter den von ihm eingehaltenen Umständen die Absorption von Sauerstoff nur unmerklich gewesen ist u. der Fehler corrigirt wurde. Von dem Oele wurden 2 C.-C. mit 230—250 C.-C. ozonhaltiger Luft nur einige Sec. in Berührung gelassen, wobei, auch nach Berthelot's Erfahrung, etwa 4,0 C.-C. Sauerstoff absorbirt werden konnten; diese Volumabnahme konnte durch die scheinbare Volumzunahme (durch Spannung des Oeldampfes) ausgeglichen werden. Ausserdem wurde die Luft im zweiten Ballon, in welchem das Ozon durch Erhitzen zerstört worden war, in derselben Weise mit dem ätherischen Oele geschüttelt (wobei sich eine kleine Volumszunahme ergab) und dieser Fehler in Rechnung gebracht. Eben weil diese Methode zur Bestimmung der Dichte des Ozons fehlerhaft war, hat Verf. noch die Diffusion angewendet, welche dann dasselbe Resultat ergab. *(Arch. sc. phys. [2.] XXXVIII. 67.)* — Marquard *(C.-Bl. 1870. 258)* schloss aus der Umsetzung des Tetraäthylammoniumtribromids mit Jodkalium: $N(C_2H_5)_4Br_3 + 3KJ = N(C_2H_5)_4J_3 + 3KBr$, wenn man diese Reaction als doppelten Austausch betrachtet, dass *der Stickstoff* als *siebenwerthig* zu betrachten sei. **H. Kolbe** betrachtet die Frage, ob die höchste *Sättigungscapacität* der Elemente bereits bekannt sei, als eine offene, die nicht durch Speculation, noch durch eine vereinzelte verschieden zu interpretirende Beobachtung erledigt werden könne; durch M.'s Beobachtung sei noch nicht bewiesen, dass der Stickstoff siebenwerthig sei. Ein Mol. Brom sei ein gesättigter Körper, und in dieser Beziehung einem Mol. Wasser zu vergleichen; Niemand würde wegen der Thatsache, dass sich Chlornatrium mit 2 Mol. Wasser verbinden kann, das Natrium in dieser Verbindung als mehrwerthiges Element betrachten. Man könne sich aber ebensowohl die Verbindung eines neutralen Salzes mit einem Mol. Wasser denken. *(J. pr. Ch. [2] I. 435.)* — **Edm. Fremy** hat seine Untersuchungen über die *Reduction der salpetrigen Säure durch Metalle* fortgesetzt *(C.-Bl. 1870. 108)* und das Oxyammoniak [Hydroxylamin], auf welches er von Maumené *(C.-Bl. 1870. 199)* aufmerksam gemacht wurde, näher untersucht. Dieses Reductionsproduct stellt Verf. jetzt dar, indem er Zinn mit conc. Salzsäure schwach erwärmt, und wenn die Wasserstoffentwickelung lebhaft ist, salpetrige Säure oder salpetrigsaure Salze oder einfacher Salpetersäure einträgt [vergl. Lossen, *C.-Bl. 1869. 353*], das Zinnoxydul mit überschüssigem Ammoniak fällt, das Filtrat im Wasserbade oder im Vacuum zur Trockne verdunstet und den Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol auszieht, der das salzsaure Salz der Basis löst. Die Substanz besitzt starke basische Eigenschaften. Man kann sie betrachten als NH_2O,HO, Salpetrigsäurehydrat, in welchem 2 Aeq. Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt sind. Sie ist durch ein starkes Reductionsvermögen ausgezeichnet; ihre neutralen oder sauren Salze zersetzen das übermangansaure Kali und die Jodsäure augenblicklich, die freie Basis reducirt Kupfer-, Quecksilber- und Goldsalze. „In den Auszügen [!] aus der Arbeit von Lossen und in den Veröffentlichungen verschiedener [?] Chemiker, welche das Oxyammoniak studirt haben", hat Verf. die reducirenden Eigenschaften nicht erwähnt gefunden [vgl. Lossen a. a. O. 355]. Verf. hat das Hydroxylamin nach Lossen aus Salpetersäure-Methyläther dargestellt und es mit dem Oxyammoniak identisch gefunden. Das Stickoxydul, welches sich beim Erhitzen des Reductionsproductes der salpetersauren Salze mit Natriumamalgam entwickelt, rührt nicht vom Oxyammoniak her, denn dieses entwickelt beim Erhitzen kein Stickoxydul, sondern Stickstoff; behandelt man salpetrige Säure oder Salze derselben mit überschüssigem Natriumamalgam, so entsteht Oxyammoniak, gleichzeitig aber auch Stickstoff und Stickoxydul, welch letzteres in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt und beim Kochen entweicht. *(C. r. LXX. 1207.)* — **Thessié du Motay**, Darstellung von *Wasserstoff im Grossen. (Revue univ. XXVII. 2. Livr.)* — **J. Y. Buchanan** liess (2 Mol.) *Phosphorchlorid auf unterschwefligsaures Blei*, zuletzt unter Erwärmen, einwirken; es entwichen HCl und SO_2 und destillirten flüssige Producte, welche aus $SOCl_2$, $POCl_3$ und wahrscheinlich $PSCl_3$ bestanden. Danach kann die unterschweflige Säure nicht als eine Schwefelsäure betrachtet werden, in welcher ein HO durch HS ersetzt ist, denn sonst hätte Chlorsulphoxyl, $SOCl_2$, entstehen müssen, was nicht der Fall war. *(Ber. ch. Ges. III. 485.)* — **O. Popp** macht darauf aufmerksam, dass die braunrothe Färbung, welche Natriumhyposulphit mit einer Lösung von Eisenchlorid zeigt, allmälig, bei 40—45° aber augenblicklich verschwindet, und dass man diese Farbenreaction zum *Nachweise der unterschwefligen Säure* benutzen kann; die unterschweflige Säure geht dabei in Tetrathionsäure über. Oudemans *(C.-Bl. 1870. 310)* hat hierauf eine *quantitative Bestimmung von Eisenchlorid* gegründet, hält aber irrthümlicher Weise die Gegenwart von Kupferoxydsalz für nöthig. An Schärfe wird diese Be-

stimmung der mit Chamäleon nachstehen, ist aber bequemer. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 330.)* — Der *Wootz* oder *indische Stahl*, Bombaystahl, ein Gussstahl von ausgezeichneter Beschaffenheit enthält nach **C. Rammelsberg** 0,867 p. c. C, 0,136 Si, 0,009 P, 0,002 S, aber keine Spur Aluminium, das Faraday und Stodart gefunden haben wollten, ebensowenig Arsen (Henry). *(Ber. ch. Ges. III. 460.)* — Döbereiner's *Platinsäurehydrat*, durch Eindampfen von Platinchlorid mit Soda und Digestion des Rückstandes mit Essigsäure dargestellt, fand **H. Topsöe** nach $PtO_2 + H_2O$ zusammengesetzt; rostbraunes dichtes Pulver, in Natron und verdünnten Säuren löslich, in Essigsäure fast unlöslich. Das Platinhydrat von Fremy, welches man durch Kochen von Platinchlorid mit Natron und Fällen mit Essigsäure als weisses, flockiges, voluminöses Pulver erhält, ist lufttrocken $PtO_2 + 4 H_2O$, geht aber bei 100° in das ersterwähnte Hydrat über. *Platinsaures* Barium, $BaPtO_3 + 4 H_2O$, erhält man, wenn man Platinchlorid mit so viel Barytwasser kocht, dass die Flüssigheit nach dem Kochen noch alkalisch reagirt; aus verdünnten Lösungen setzen sich gelblichweisse, voluminöse, seidenglänzende Schuppen ab, aus conc. strohgelbe, dichte, feder- oder sternförmig gruppirte Krystalle; löst sich in Wasser oder Alkalilösungen ausserordentlich schwer, leicht in verdünnten Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure; kalte Essigsäure verändert die Verbindung nicht, heisse scheidet Platinhydrat ab. Die Verbindung verliert erst bei 300—400° 3 H_2O und ist dann in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in warmer Salzsäure dagegen mit gelber Farbe löslich. Wendet man nur so viel Barytwasser an, dass die Flüssigkeit nach dem Kochen neutral oder sauer ist, so fallen Gemenge (Verbindungen) von Platinsäurehydrat mit platinsaurem Barium; einmal wurde $3 (BaPtO_3 + 3 H_2O) + (PtO_2 + 4 H_2O)$ erhalten. *(Ber. ch. Ges. III. 462.)* — *Quecksilber* wurde gewonnen i. J. 1866: Almaden 32400 Flaschen, Idria 7225 Fl., Neu-Almaden (Californien) 35150 Fl. Neu-Idria 6945 Fl., Sermine 2980 Fl., Guadeloupe 1654 Fl., Teufelberg 80 Fl., kleinere Werke in Europa 2500 Fl. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 215.)* — **R. Hermann** gelangt unter der Annahme, dass Berzelius im Vauquelinit die Phosphorsäure übersehen habe, durch Vergleichung der Analysen zu der Ansicht, dass der *Vauquelinit mit dem Laxmannit* von Nordenskjöld *identisch* sei; Verf. betrachtet den Laxmannit als $2(3CuO,PO_5) + 5(2PbO,CrO_3) + 2HO$. *(J. pr. Ch. [2] I 447.)* — **Hermann** hat ein bisher für Vauquelinit gehaltenes Mineral analysirt und es als neue Species, *Phosphorchromit* $3 (2CuO, PO_5) + 5(2PbO, CrO_3) + 3HO$ erkannt. Es stammte von Beresowsk, war auf Listwänit aufgewachsen und von Rothbleierz und Grünbleierz begleitet. Halbpfundschwere knollige Masse, aus einer Anhäufung kugliger Aggregate bestehend, die auf ihrer Oberfläche mit kleinen Krystallen (dünnen Blättchen mit abgerundeten Endflächen) bedeckt waren. Bruch theils krystallinisch, theils dicht; schwärzlichgrün, Pulver zeisiggrün, Härte 3; Dichte 5,80. *(J. pr. Ch. [2] I. 449.)* — **Hermann** hat einen *Lawrowit* untersucht, der auf Klüften vorkam, welche mit Kalkspath ausgefüllt waren. Als der Kalkspath mit Salzsäure entfernt wurde, zeigte sich der Lawrowit von einem anderen dunkelgrünen, fast schwarzen (neuen) Mineral (Vanadiolith) begleitet. Der L. bildet grasgrüne krystallinische Körner, die in Quarz eingewachsen sind. Spaltbar nach einem Prisma von 87° 7' (Kulibin). Glasglänzend. Härte = 5; Dichte 3,04. Er besitzt die Formel $(\frac{1}{2}CaO, \frac{1}{2}MO) SiO_2 + 4{,}2$ p. c. $6 CaO,(VO_4 + 2 VO_5)$, ist ein Dioptid, der durch untervanadsauren Kalk schön grasgrün gefärbt ist. — Der *Vanadiolith* bildet kleine, theils einzelne, theils zu Drusen vereinigte Nadeln, Pulver hell graugrün, in kleinen Körnchen dunkelsmaragdgrün durchscheinend, sonst kantendurchscheinend. Auf den Krystallflächen glasglänzend, Bruch glattmuschlig und glänzend. Dichte 3,36. Zusammensetzung nach $3ROSiO_2 + 6CaO,(VO_4 + 2VO_5)$ ($RO = Al_2O_3$, FeO, CaO, MgO); besteht demnach aus 3 At. Augit und 1 At. untervanadsaurem Kalk. *(J. pr. Ch. [2] I. 442.)* — **C. Rammelsberg** hat im *Meteorit* von Shalka 88 p. c. Broncit und 12 p. c. Olivin gefunden, von denen der Broncit Fe und Mg im Verhältniss von 1:3, der Olivin im Verhältniss von 2:3 enthielt; der Meteorit von Hainholz, ein Mesosiderit, bestand aus einem 6 p. c. Ni enthaltenden Meteoreisen, aus Olivin und Broncit, welche beide auf 1 At. Fe 3 At. Mg enthielten. *(Ber. ch. Ges. III. 522.)*

O. Popp fand in drei Sorten frischen, von den Blüthen befreiten *Zuckerrohrs* (Martinique u. Guadeloupe, Cairo, Oberägypten) 72,13—72,22 p. c. Wasser, 16,0—18,1 Rohrzucker, 0,25—2,30 Glykose, 9,1—9,30 Cellulose und 0,35—0,42 Salze. Das bei 100° getrocknete Rohr gab 3,8—4,3 p. c. Asche, die Blätter 8—8,5 p. c., in welcher, Kieselsäure, Kalk, Kali (im Rohre auch Schwefelsäure, Magnesia und Phosphorsäure; in den Blättern Kohlensäure) vorwogen *(Ztschr. Ch. [2] VI. 329.)* — **Fr. Rochleder**, Einige Bestandtheile der Früchte von Cerasus acida Borckh. *(J. pr. Ch. [2] I. 436; C.-Bl. 1870. 197.)* — Das *Turacin*, der rothe Farbstoff, welchen **A. W. Church** in etwa 15 (rothen) Schwungfedern erster und zweiter Ordnung des Touraco oder Bananenfressers (Musophaga violacea, Corythaix albo-cristata u. C. porphyreolopha) auffand, lässt sich mit verdünntem Alkali leicht ausziehen und mit Säuren unverändert fällen; es enthält 5,9 p. c. Kupfer, das sich nicht ohne völlige Zerstörung des Farbstoffs abscheiden lässt, und zeigt zwei schwarze Absorptionsbänder, ähnlich dem Oxyhämoglobin. Das Kupfer in den rothen Federn lässt sich schon durch die Flammenfärbung nachweisen; die grünen Federn enthalten kein Kupfer, bei den oben roth und

unten grün gefärbten Federn ist das Kupfer nur in der Oberseite nachweisbar. *(Ber. ch. Ges. III. 459.)*

Indulin heisst ein von **R. Knosp** in Stuttgart in den Handel gebrachter neuer Farbstoff, welcher sich zum Ersatze des in der Küpe ausgefärbten Indigos, besonders für Wolle eignet. Die Farbe ist etwas lebhafter als die mit Hülfe der warmen Küpe auf Wolle erzeugte, aber fast ebenso ächt. Durch Ueberfärben von in der Küpe hell grundirter Wolle mit Indulin lässt sich auch jener kupferrothe Schein erzielen, der nur mit Aufwand von vielem Indigo in der Küpe erzeugt werden kann. *(Must.-Zeitg. 1870, 182.)* — **A. de Vial,** Berg- und hüttenmännische Notizen aus Mexico (Geologisches, Beschreibung des Haupterzganges von San José de la Bajada; über Erzverkleinerung und Erzröstung.) *(Berg- und Hüttenm. Z. XXIX. 193 u. 211.)* — Raffination von *wismuthhaltigem*, durch Zink entsilbertem *Blei* mittels Wasserdampfes. *(Berg- und Hüttenm. Ztg. XXIX. 215.)* — **Schmidt, Alois R.**, über die Kupferbergbaue im Pinzgau. *(Oestr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. XVIII. 172.)* — **Jordan**, über Gussstahlfabrication durch Frischen des Roheisens mit Erhitzung auf Kosten seines Kohlenstoffs. *(Revue univers. XXVII. 2. Livr.)* — Literarische Notizen über Stabeisenerzeugung (aus den Jahren 1867 u. 68, Fortsetzung). *(Berg- u. Hüttenm. Z. XXIX. 213.)* — *Die Verkoakung der mageren Steinkohlen* gelingt nach **Ernest Vériot** und **Till-Appolt** nur, wenn man für eine möglichste Annäherung der Kohlentheilchen in den Oefen sorgt und eine sehr starke, wohl unterhaltene, beständige Hitze darauf einwirken lässt. *(Berg- u. Hüttenm. Z. XXIX. 209.)*

Ueber die Natur der bewegenden Kräfte, welche die Erscheinungen der Endosmose hervorrufen;

von

A. Rosenstiehl.

Zwischen den Erscheinungen der Lösung und denen der Dampfbildung besteht ein vollkommener Parallelismus. Wenn eine flüchtige Substanz in einen leeren oder mit Gasen gefüllten Raum gebracht wird, so verwandelt sie sich in Dämpfe und ihre Moleküle verbreiten sich in den ganzen umgebenden Raum; die Menge der entstandenen Dämpfe ist unter sonst gleichen Umständen eine Function der Temperatur. In gleicher Weise verbreitet sich eine Substanz, sobald sie in eine Flüssigkeit gebracht wird, in der sie löslich ist, nach und nach gleichmässig und die Menge des Aufgelösten ist unter sonst gleichen Umständen ebenfalls eine Function der Temperatur. — Ein Körper, welcher in Dampf übergeht, bindet eine gewisse Menge von Wärme, welche für denselben Körper eine Function der Volumenvergrösserung, der Temperatur und des Druckes ist. In gleicher Weise bindet ein Körper, der sich in einer Flüssigkeit löst, eine gewisse Wärmemenge, welche mit der Verdünnung zunimmt. Diese Absorption von Wärme erklärt sich nicht durch eine eingetretene Aenderung im specifischen Gewichte oder in der Dichtigkeit des Gemenges (Bussy und Buignet, *Centralbl. 1867, 1073*). Die Absorption von Wärme durch Mischen von Flüssigkeiten ist auch durch H. St.-Claire Deville nachgewiesen.

Die specifischen Wärmen der Gase und Dämpfe sind geringer, als die derselben Körper im festen oder flüssigen Zustande; sie entsprechen dem Gesetze von Dulong und Petit. Nach Person vermindert sich die specifische Wärme in dem Maasse, wie die Verdünnung zunimmt und ist stets kleiner als die berechnete specifische Wärme. Neuerlich ist dies von Schüller *(Poggend. Ann. CXXXVI, 70)* bestätigt worden. Wenn man nach diesen Thatsachen die specifische Wärme eines gelösten Körpers berechnet, so erhält man Zahlen, welche sich den specifischen Wärmen der Gase nähern und welche wie diese dem Gesetze von Dulong und Petit genügen.

Aus dem Vorhergehenden zieht der Verf. folgende Schlüsse. Wenn ein Körper sich löst oder sich in Dampf verwandelt, so findet 1) Vergrösserung des Volumens und 2) Absorption von Wärme statt. Ein Unterschied zwischen beiden Erscheinungen findet nur in Bezug auf das Mittel statt, innerhalb dessen die Erscheinungen verlaufen. Man sieht, dass die Einwirkung eines Lösungsmittels auf eine lösliche Substanz mit derjenigen zu vergleichen ist, welche ein leerer Raum oder ein gasförmiges Mittel auf eine flüchtige Substanz übt; die Moleküle der Materie streben sich gleichmässig in dem durch das Mittel eingenommenen Raume zu verbreiten: *sie stossen sich ab.* Dies ist bekanntlich eine charakteristische Eigenschaft der elastischen Flüssigkeiten. Wenn die Repulsionskraft, welche die gelösten Moleküle von einander treibt, analog der elastischen Kraft der Gase ist, so muss man sie messen können. Es giebt

zwei Mittel, welche zum Ziele führen können: das eine gründet sich auf die Messung der Wärmemenge, welche durch Vergrösserung des Volumens des gelösten Körpers und des Lösungsmittels absorbirt wird; das andere auf die Messung der mechanischen Arbeit, welche die Repulsionskraft leistet. Bussy u. Buignet haben gezeigt (a. a. O.), dass durch die Mischung zweier Flüssigkeiten gleichzeitig zwei entgegengesetzte calorische Wirkungen entstehen, von denen man nur die Differenz wahrnimmt. Wenn man die Ursache der Wärme*erzeugung* (die chemische Wirkung) eliminirt, so ist der beobachtete Effect ausschliesslich eine Wirkung der Volumenvergrösserung. Man wird diesen Fall annähernd realisiren können, wenn man isomere oder auf einander folgende homologe Flüssigkeiten mit einander mischt. Man hat dann zwischen der absorbirten Wärmemenge Q, der Volumenzunahme V des gelösten Körpers und der elastischen Kraft p folgende aus der mechanischen Wärmelehre abgeleitete Gleichung: $Q = \frac{Vp}{E}$, in welcher Formel die Volumenzunahme des Lösungsmittels vernachlässigt ist, die in der Praxis so klein sein kann als man will. Um die von p geleistete mechanische Arbeit zu messen, schlägt der Verf. folgenden Weg vor. Es sei eine Lösung von einer ausdehnsamen und durchdringlichen Hülle eingeschlossen und diese werde vollständig in ein bestimmtes Volumen eines Lösungsmittels untergetaucht. Indem das Lösungsmittel wirkt, sei es wie ein Vacuum, sei es wie eine Druckverminderung, befindet sich der gelöste Körper in demselben Zustande wie ein in einer nicht aufgeblasenen Hülle eingeschlossenes Gas, um welches man ein Vacuum erzeugt. Das Gas bläst infolge seiner Repulsionskraft die Hülle auf; in gleicher Weise übt die gelöste Substanz, indem sie sich in der ganzen Masse des Lösungsmittels zu verbreiten sucht, einen Druck auf die Wand der Hülle. Diese kann sich nicht aufblasen, weil ihr flüssiger Inhalt nicht elastisch ist; aber der Druck auf die Membran existirt nichts destoweniger; da letztere durchdringlich ist, treten die Moleküle der gelösten Substanz, indem sie der Repulsion Folge leisten, nach aussen in das Lösungsmittel, welches dafür einzudringen strebt. Daraus entstehen zwei Ströme in entgegengesetzter Richtung, deren Differenz gemessen werden kann. In diesem Augenblicke treten zwei neue Factoren ein: die Widerstände r und r′, welche die Membran dem Durchgange des gelösten Körpers und des Lösungsmittels entgegensetzt; das Volumen der Hülle erleidet eine Veränderung, deren Sinn von dem relativen Werthe von r und r′ abhängt; die bewegende Kraft, welche die sichtbare Wirkung hervorbringt, ist p, und man kann sagen, dass die Volumenveränderung der Hülle für ein und dieselbe Substanz in der Zeiteinheit eine Function von p, r und r′ ist.

Dutrochet, welcher zur Erklärung dieser Erscheinung eine besondere (osmotische) Kraft annahm, erkannte, dass diese Kraft, unter sonst gleichen Umständen, mit der Temperatur zunimmt, woraus sich eine weitere Analogie zwischen der elastischen Kraft der gelösten Körper und der der Dämpfe ergiebt. Wenn man annimmt, dass die in Lösung befindlichen Moleküle einander abstossen, so folgt daraus, dass die osmotische Kraft analog der elastischen Kraft der Dämpfe ist: zwischen der Flüssigkeitssäule, welche in dem Endosmometer gehoben wird und dem Kolben einer Dampfmaschine besteht nur der Unterschied, dass das Mittel, in dem die Erscheinung verläuft, ein anderes ist; in beiden Fällen dehnt sich eine elastische Substanz aus und eine entsprechende Wärmemenge wird in mechanische Arbeit umgesetzt. *(Compt. rend. LXX, 617).*

Synthese aromatischer Säuren,

von

Ad. Wurtz.

Wenn man ein Gemenge von Bromtoluol und Chlorkohlensäureäther mit Natriumamalgam erhitzt, so bildet sich, wie der Verf. früher (*Centralblatt 1869. 495*) nachgewiesen, Toluylsäureäther, aus welchem eine bei 153⁰ schmelzende flüchtige aromatische Säure (Toluylsäure) dargestellt wurde. Dieses Product mehrmals mit zur Lösung ungenügenden Mengen siedenden Wassers behandelt, gab an letzteres eine andere Säure ab, welche gehörig gereinigt, bei 90⁰ schmolz und sich mit der *Isotoluylsäure* von Ahrens identisch erwies. Die durch obige Behandlung in reinem Zustande zurückbleibende Toluylsäure schmolz zwischen 176 und 177⁰. Hiernach entstehen bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemenge von

Chlorkohlensäureäther und Bromtotuol zwei isomere Säuren, was sich einfach aus der Existenz zweier isomeren Bromtotuole erklärt. (HÜBNER und WALLACH, *Centralbl. 1869, 745*). Nicht so einfach ist die Einwirkung des Natriumalgames auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Chlorkohlensäureäther. Jenes, isomer mit dem Chlortoluol, hätte unter den obigen Bedingungen die isomere α Toluylsäure geben können, was indess nicht geschah; dagegen entstand durch Vereinigung zweier Benzylgruppen eine Säure von der Formel $C_{15}H_{14}O_2$, *Dibenzylcarboxylsäure.* Um dieselbe zu isoliren, verfährt man folgendermassen: 252 Gr. Benzylchlorid, 108 Gr. Chlorkohlensäureäther und 8000 Gr. Natriumamalgam (1:100) werden in zwei Kolben mit flachem Boden vertheilt; jeder derselben ist mit einem Rückflusskühler versehen und wird so lange erhitzt, bis die Masse fest geworden ist. Nach Beendigung der Reaction fügt man Wasser hinzu, decantirt vom Quecksilber, schüttelt mit Aether, destillirt diesen ab und erhitzt auf 180°. Der Rückstand wird in der Wärme durch alkoholisches Kali zersetzt, die kalische Lösung vom Alkohol befreit, mit Wasser versetzt und durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Es scheidet sich eine klebrige, in Wasser sehr wenig lösliche Masse ab, welche die neue Säure enthält. Diese Masse wird durch eine grosse Menge siedendes Wasser erschöpft, und aus dieser wässrigen Lösung, welche sich beim Erkalten trübt, scheiden sich Tags darauf feine Nadeln der Säure ab Die Mutterlauge, von Neuem mit der klebrigen Masse erhitzt, zieht eine neue Menge Säure aus etc

Die Dibenzylcarboxylsäure ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, sehr löslich in Alkohol und in Aether. Die wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten und setzt Tröpfchen ab, welche sich in feine Krystallnadeln umwandeln. Schmelzpunkt 84°. Im Uhrglase erhitzt giebt sie aromatische reizende Dämpfe, im Röhrchen erhitzt verflüchtigt sie sich bei einer sehr hohen Temperatur und destillirt. Ihre Entstehung erklärt sich durch die Gleichung

$$2(C_7H_7Cl) + CO\begin{cases}Cl\\ O.C_2H_5\end{cases} + 3Na = 3NaCl + H + C_{14}H_{13}\text{-}CO_2.C_2H_5$$

Benzylchlorid Chlorkohlensäureäther Dibenzylcarboxylsäureäther.

Hiernach würden sich 2 Mol. Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, durch Einwirken des Natriums unter Verlust von HCl vereinigen und das so entstandene gechlorte Dibenzyl $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\ C_6H_5.CHCl\end{matrix}$ wiederum durch Natrium und Chlorkohlensäureäther in den Dibenzylcarboxylsäureäther $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\ C_6H_5.CH.CO_2(C_2H_5)\end{matrix}$ übergehen. In der That leitet sich die Dibenzylcarboxylsäure aus dem Dibenzyl durch Substitution von Carboxyl für H ab: Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ und Dibenzylcarboxylsäure $C_{14}H_{13}.CO_2H$. Diese Erklärung setzt die Umwandlung von Benzylchlorid in gechlortes Dibenzyl voraus; der Verf. hat zwar eine solche Umwandlung nicht direct realisirt, indess sich überzeugt, dass beim Erhitzen von Benzylchlorid bei hoher Temperatur Salzsäure entweicht; ferner konnte unter den Producten der Einwirkung des Natriums auf Chlorkohlensäureäther und Benzylchlorid Dibenzyl nachgewiesen werden.

Die Salze der neuen Säure krystallisiren schwer. Das *Calciumsalz*, $(C_{15}H_{13}.O_2)_2Ca$ (gef. 8,01, ber. 8,16 Ca) ist löslich und überzieht sich beim Eindampfen mit einer Haut. Das *Bleisalz*, $(C_{15}H_{13}O_2)_2Pb$ (gef. 31,38, ber. 31,48 Pb), ist unlöslich und entsteht durch Wechselzersetzung als weisser Niederschlag; schmilzt bei 136°. Das *Silbersalz*, $C_{15}H_{13}O_2Ag$ (gef. 54,67 C, 4,22 H, 32,20 Ag; ber. 54,05 C, 3,90 H u. 32,43 Ag), entsteht durch Wechselzersetzung als weisser Niederschlag.

Wenn man das Kalksalz mit seinem Gewichte Aetzkalk destillirt, so erhält man als Destillat eine krystallinische Masse, ein Gemenge aus Dibenzyl und *Stilben*, welches letztere sich durch Krystallisation aus Alkohol abscheiden lässt. Es ist weniger löslich und scheidet sich zuerst in Form rhomboidaler Blättchen ab; Schmelzpunkt 115—118°. Die Identität dieses Körpers mit dem Stilben von LAURENT $C_{14}H_{12}$ ergab sich ausser aus der Uebereinstimmung des Schmelzpunktes auch aus der Analyse (gef. 92,72 C, 7,12 H und 92,80 C, 7,18 H; ber. für $C_{14}H_{12}$: 93,33 C, 6,66 H), sowie durch Anwendung des Fritzsche'schen Reagens, welches mit dem Stilben längliche, unter dem Mikroskope an ihrer Form und orangen Farbe sehr leicht zu erkennende Blättchen giebt. Das Dibenzyl (gef. 91,77 C, 7,92 H; ber. für $C_{14}H_{14}$: 92,31 C, 7,69 H) erhielt man in Gestalt krystallinischer, bei 52,5 — 53,5° schmelzender Blättchen. — Die Entstehung der beiden Kohlenwasserstoffe durch trockne Destillation des Calciumsalzes ist leicht zu erklären; denn da $C_{15}H_{14}O_2 - CO_2 = C_{14}H_{14}$ ist, so hat man: $(C_{15}H_{13}O_2)_2Ca = CO_3Ca + CO + C_{14}H_{12} + C_{14}H_{14}$. (*Compt. rend. LXX. 350.*)

Ueber das künstliche Alizarin,

von

W. H. Perkin.

Verf. giebt zunächst eine Geschichte des künstlichen Alizarins, und erwähnt dann, dass er durch starkes Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure *Disulphanthrachinonsäure* erhalten habe, welche durch genügend lange Einwirkung von Kalihydrat bei 180°, wie auch Caro, Graebe und Liebermann (*C. Bl. 1870. 293.*) fanden, in Alizarin verwandelt wird, nachdem als Zwischenproduct *Sulphoxanthrachinonsäure* entstanden ist:

$$C_{14}H_6\begin{cases}(\Theta_2)''\\HS\Theta_3\\HS\Theta_3\end{cases}\qquad C_{14}H_6\begin{cases}(\Theta_2)''\\H\Theta\\HS\Theta_3\end{cases}\qquad C_{14}H_6\begin{cases}(\Theta_2)''\\H\Theta\\H\Theta\end{cases}$$

Disulphanthrachinonsäure Sulphoxanthrachinonsäure Dioxanthrachinonsäure. (Alizarin)

Die Sulphoxanthrachinonsäure ist nicht analysirt; sie ist krystallinisch, gelb oder orange, leicht löslich in Wasser und bildet mit Alkalihydraten violette oder blaue Lösungen. Beim Schmelzen der Disulphanthrachinonsäure wird eine kleine Menge Anthrachinon und Anthracen zurückgebildet. Verf. hat sublimirtes und nicht sublimirtes künstliches Alizarin mit sublimirtem natürlichen Alizarin verglichen und keinen Unterschied zwischen beiden wahrgenommen. Das sublimirte künstliche Alizarin wurde in Ammoniak gelöst, das Filtrat mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt; das nicht sublimirte Product wurde mit Alaun gereinigt in ähnlicher Weise, wie Schunck das Alizarin aus dem Krapp abgeschieden hat. Beiderlei Präparate krystallisiren in Nadeln, die gewöhnlich gekrümmt sind, namentlich wenn sie klein sind; mit ätzenden Alkalien geben sie violette Lösungen von derselben Tinte; gebeizten Geweben ertheilen sie dieselbe Färbung, und die Gewebe ertragen die Behandlung mit Seife; beide besitzen denselben Färbewerth; in alkoholischer Lösung geben sie mit essigsaurem Kupfer purpurne Lösungen von genau derselben Nüance; die Kalilösungen zeigen dieselben Absorptionsbänder; das wie gewöhnlich gefällte künstliche Alizarin giebt mit Salpetersäure Phtalsäure. Man hat gegen die Anwendung des künstlichen Alizarins als Ersatzmittel des Krapps eingewendet, dass reines Alizarin nicht die Krappfarbe hervorbringen würde, da im Krapp noch andere Farbstoffe zur Wirkung kommen, als das Alizarin. Der einzige Farbstoff im Krapp ausser Alizarin, der die Schönheit der Farbe nicht beeinträchtigt, ist aber das Purpurin; dieses unterscheidet sich nun durch mehrere Eigenschaften vom Alizarin. So löst es sich in Alkalien mit hellrother Farbe, während Alizarin eine schön violette Lösung giebt. Es löst sich in Thonerdelösungen mit rosenrother Farbe und gelber Fluorescenz, das Alizarin dagegen löst sich fast gar nicht darin. Auch seine optischen Eigenschaften unterscheiden es scharf vom Alizarin, besonders in Thonerdelösungen, welche im grünen Theile des Spectrums zwei Absorptionsbänder geben, das Alizarin dagegen nicht. Stokes hat gezeigt, dass dieser Unterschied so scharf ist, dass man Purpurin und Alizarin in einem Stücke Krapp, nicht grösser als ein Stecknadelkopf, entdecken kann. Es ist deshalb nicht schwer, Alizarin oder Purpurin in einem mit Krapp bedruckten Stoff aufzufinden. Schunck (*J. ch. Soc. XII. 202.*) ist durch eine lange Reihe von Versuchen zu dem Schlusse gelangt, dass das Endresultat des Färbens mit Krapp die Verbindung des Alizarins mit den verschiedenen Beizen ist, und empfiehlt die Extraction des Alizarins aus Krappdrucken als das leichteste Verfahren, sich reines Alizarin im Kleinen zu verschaffen. Verf. hat auch in dieser Richtung einige Versuche angestellt und in fertigen Krappdrucken nur Alizarin gefunden; er konnte selbst mit dem Spectroskop kein Purpurin nachweisen. Man kann sich davon überzeugen, wenn man die Beizen aus dem Stoffe mit Salzsäure entfernt und das Gewebe dann mit Kalihydrat behandelt; man erhält dann eine Lösung von derselben Nüance, wie mit reinem Alizarin. Wäre Purpurin vorhanden, so würde die Farbe der Lösung, je nach dem Gehalte an Purpurin, mehr oder minder purpurn ausfallen. Verf. behauptet aber nicht, dass mit Krapp oder Garancin gefärbte Stoffe niemals Purpurin enthalten, da manche solche Gewebe nicht hinlänglich ausgeseift werden, manche selbst gar nicht oder nur sehr wenig; die weissen Stellen in diesen werden durch verdünnten Chlorkalk hervorgebracht. Es kann kein Zweifel darüber bestehen, dass,

je ächter und brillanter die Farbe ist, um so reiner auch das Alizarin ist, das sich mit den Beizen verbunden hat.

Die Sulphoxantrachinonsäure zeigt ein Absorptionsspectrum, das unter Umständen mit dem des Alizarins verwechselt werden könnte, nämlich in alkoholischer Kalilösung zwei Streifen, welche nahezu dieselbe Lage haben, wie die des Alizarins in derselben Lösung. In wässriger Kalilauge giebt diese Säure aber noch einen zwar nicht sehr dunklen, aber doch sehr deutlichen Streifen in der Nähe von E; Alizarin in wässriger Kalilauge bewirkt eine mehr allgemeine Absorption und die Bänder sind nicht so scharf, als bei Anwendung von Alkohol; nach Stokes sieht man bei Anwendung der Kalilauge auch noch ein drittes Band, aber so schwach, dass es in der allgemeinen Verdunkelung fast verschwindet. Nach der dem Orig. beigegebenen Abbildung zeigt Alizarin in alkoholischer Kalilösung einen breiten Streifen zwischen C und D in der Nähe von C und einen zweiten, welcher auf der linken Seite von D begrenzt ist. Die Streifen der Sulphoxanthrochinonsäure liegen mehr nach dem Roth zu; der erste Streifen ist links von C begrenzt, der zweite Streifen liegt auf D. In wässriger Kalilösung entsprechen die beiden ersten Streifen der Säure fast genau den beiden Alizarinbändern; der dritte Streifen liegt zwischen D und E, auf der Grenze des Grün. Die beiden Streifen des Purpurins in schwefelsaurer Thonerde werden, beide rechts, der eine von E, der andere von F begrenzt. In chemischer Hinsicht unterscheidet sich die Sulphoxanthrachinonsäure wesentlich vom Alizarin; sie löst sich in Wasser, dagegen nicht oder fast nicht in Aether; das Alizarin verhält sich umgekehrt.

Das künstliche Alizarin, wie es dem Drucker und Färber geliefert wird, ist nicht chemisch rein, und giebt mit Thonerdebeizen etwas rothere Farben als der Krapp, woran aber nicht, wie man behauptet hat, das Purpurin schuld ist, denn dieses lässt sich nicht nachweisen, wie auch Schunck fand.*) Hält man die Temperatur des Farbebades aber niedrig, so ist das mit Thonerdebeizen erzeugte Roth dem von Krapp ähnlicher; Türkischroth-Färber ziehen jedoch das lebhaftere Roth vor.

Man hat auch gesagt, dass das Anthracen nicht in grossen Mengen werde beschafft werden können; dagegen muss bemerkt werden, dass die Theerdestillateure hierüber nur noch wenig Erfahrung haben. Aus eigenen Versuchen ist Verf. zu der Annahme geleitet worden, dass der Steinkohlentheer beträchtliche Mengen davon enthält. Auch kann nicht bezweifelt werden, dass die Kohlensorte und die Temperatur, bei welcher der Theer erzeugt wurde, von Einfluss auf die Ausbeute von Anthracen sein möge. (*J. ch. Soc.* [2] *VIII. 133.*)

*) Ueber die das künstliche Alizarin verunreinigenden Substanzen ist wenig bekannt. Schunck hat aus demselben eine schöne gelbe Substanz isolirt, welche in goldgelben Schuppen sublimirt und dem Rubiacin nicht unähnlich ist, aber mit Alkalien eine gelbe und keine rothe Lösung bildet; sie besitzt Affinität für Beizen. — Der Thonerdelack, den man aus künstlichem Alizarin erhält, giebt nach Verf. bei der Digestion mit kohlensaurem Kali eine rothe Lösung, welche Beizen sehr ähnlich wie Alizarin färbt; nur ziehen die rothen Nuancen mehr nach Scharlach, die purpurnen mehr nach Blau oder Schiefergrau. Verf. hat diese Substanz noch nicht rein erhalten, sie scheint aber zu krystallisiren. Sie giebt in alkoholischer Lösung zwei schwache schwarze Streifen, die aber vielleicht von Spuren Alizarin herrühren.

Kleine Mittheilungen.

Probiren des Bleiglanzes auf nassem Wege; von Frank H. Storer, Boston, Massachussets. Bleiglanz lässt sich in Berührung mit metallischem Zink leicht durch Säuren, besonders heisse Chlorwasserstoffsäure, aufschliessen, wobei sich metallisches Blei abscheidet und Schwefelwasserstoff frei wird. Man bringt 2—3 Grm. fein gepulvertes Erz in einem Becherglas mit einem blanken Stück reinen Zinks zusammen und übergiesst beides mit 100—150 C.-C. verdünnter 40 bis 50° heisser Chlorwasserstoffsäure, wobei man von Zeit zu Zeit umrührt. Dann decantirt man auf ein glattes Filter, in dem ein kleines Stück metallischen Zinks liegt. Der Rückstand im Becherglase (aus metallischem Blei bestehend) wird rasch mit heissem Wasser ausgewaschen und in einen Tiegel gebracht; das auf dem Filter gesammelte Blei spült man in eine Porcellanschale und verei-

nigt es nach Entfernung des Zinks mit dem Blei im Tiegel. Schliesslich trocknet man in einer Atmosphäre von Leuchtgas. Enthält das Erz kieselsäurehaltige oder andere unlösliche Bergart, so muss das Blei aus dem Rückstande nach dem Wägen desselben in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und der nun verbleibende Rückstand gewogen und in Abzug gebracht werden. Enthält der Bleiglanz Silber, Antimon, Kupfer oder andere durch Zink fällbare Metalle, so ist jedes derselben durch eine besondere Analyse in der gewöhnlichen Weise zu bestimmen, nachdem man die Gesammtmenge der niedergeschlagenen Metalle ermittelt hat. — Diese Methode lässt sich nicht nur zum Probiren des Bleiglanzes, sondern auch anderer Bleiverbindungen benutzen, z. B. des schwefelsauren, chromsauren, salpetersauren, kohlensauren Bleioxyds, sowie des reinen Bleioxyds und des Chlorbleies. Es kann daher unter anderem auch zur Nachweisung einer Verfälschung des Bleiweisses mit schwefelsaurem Baryt dienen. Salpetersaures Blei zersetzt man vor dem Zusatze von Zink und Chlorwasserstoffsäure erst durch eine Chlornatriumlösung. *(Chem. News. 1870. 137.)*

Zersetzung des Silberacetats durch Jod und durch höhere Temperatur; von K. Birnbaum. Die folgenden Versuche wurden auf Veranlassung Weltzins ausgeführt. Verf. erwärmte ein Gemenge aus 2 Mol. Silberacetat und 1 Mol. Jod (J_2) in einer langen weiten Glasröhre portionenweise, leitete die Producte durch eine U-Röhre, welche mit einer Kältemischung umgeben war, und fing das nicht condensirte Gas über Quecksilber und Kalilauge auf. Vorher war der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt. Im U-Rohre hatte sich eine Flüssigkeit condensirt, welche von etwas mit übergegangenem Jod braun gefärbt war; nach Entfernung des letzteren mit Quecksilber konnte man durch fractionirte Destillation zwei Bestandtheile isoliren: eine Fraction von 55—58°, eine andere zwischen 115 und 120°. Letztere erwies sich als Essigsäurehydrat; erstere als Essigsäuremethyläther. — Das durch Kalilauge von Kohlensäure befreite Gas brannte mit leuchtender Flamme, besass einen unangenehmen, an Elayl erinnernden Geruch und wurde zum Theil durch Kupferchlorür absorbirt. Die gasometrische Analyse zeigte, dass es ein Gemisch aus nahezu gleichen Volumtheilen von Acetylen und Wasserstoff war.

Der Rückstand im Rohre bestand zum grössten Theil, einmal sogar vollständig, aus Jodsilber. Auch wenn man keinen Ueberschuss von Jod anwendet, wird doch ein Theil des Jods sublimirt und der Rückstand hat eine graugelbe Farbe. Durch Wasser konnte demselben kein Silbersalz entzogen werden, aber an Salpetersäure gab er unter Entwickelung von Stickoxyd Silber ab, das neben dem Jodsilber metallisch vorhanden gewesen sein muss. Ausserdem fand sich etwas Kohle in dem Rückstande. Die letztgenannten beiden Zersetzungsproducte finden sich nur dann, wenn die Reaction sehr stürmisch verlaufen war.

Die Erklärung der Zersetzung muss eine mehr oder weniger hypothetische sein; dem Verf. ist es am wahrscheinlichsten, dass zwei Processe zugleich auftreten: bei dem einen bildet sich Methylacetat, bei dem anderen freie Essigsäure; jene könnte man durch die Gleichung erklären

$$2\,CH_3COOAg + J_2 = CH_3COOCH_3 + CO_2 + 2\,AgJ.$$

Das Auftreten von freiem Jod bei der Reaction würde aber besser erklärt, wenn man das Methylacetat als Zersetzungsproduct von essigsaurem Jod auffasst, wenn man also die Entstehung dieses von Schützenberger studirten Körpers wenigstens vorübergehend annimmt; dann würde die Reaction folgende sein:

$$CH_3COOAg + J_2 = CH_3COOJ + AgJ \quad \text{und}$$
$$2\,CH_3COOJ = CH_3COOCH_3 + CO_2 + J_2.$$

Die Entstehung der Gase könnte mit der Bildung von Essigsäure in Zusammenhang stehen und zwar könnte sich zuerst unter Abscheidung von Sauerstoff und Jodsilber Essigsäureanhydrid, dann aus diesem unter Sauerstoffaufnahme Essigsäurehydrat, Kohlensäure und Methylen und endlich aus letzterem Acetylen und Wasserstoff bilden:

$$2\,CH_3COOAg + J_2 = CH_3COOCOOCH_3 + O + 2\,AgJ;$$
$$CH_3COOCOOCH_3 + O = CH_3COOH + CO_2 + CH_2;$$
$$2\,CH_2 = C_2H_2 + H_2.$$

Vielleicht aber könnte man sich die Entstehung der Essigsäure auch so denken, dass das Methyl aus einem Mol. Silberacetat in Wasserstoff und Methylen zerfiele, und dass dann der Wasserstoff das Silber in einem anderen Molekül Silberacetat substituire, während das Methylen wie oben sich zerlegte:

$$2\,CH_3COOAg + J_2 = CH_3COOH + CH_2 + CO_2 + 2\,AgJ;$$
$$2\,CH_2 = C_2H_2 + H_2.$$

Mag man nun die eine oder die andere dieser Gleichungen als wahrscheinlich ansehen: alle verlangen, dass die Hälfte des Kohlenstoffs vom Silberacetat in den flüssigen, die Hälfte in den gasförmigen Producten enthalten sei; und dieses Verhältniss findet, wie der Verf. durch einen Versuch nachgewiesen hat, in der That Statt.

Die Abscheidung von metallischem Silber und Kohle ist offenbar durch blosses Erhitzen des Silberacetats hervorgerufen. Verf. hat auch diese Reduction studirt: in einer schräg aufgestellten, an dem unteren Ende zugeschmolzenen Röhre wurde das Silberacetat so zersetzt, dass das geschlossene Ende der Röhre erhitzt und nun durch Klopfen das Salz allmälig auf die glühende Stelle gebracht wurde. Die flüchtigen Zersetzungsproducte wurden durch ein gekühltes U-Rohr, in dem sich die flüssigen Antheile condensirten, geleitet und das Gas über Quecksilber aufgefangen. Das De-

stillat im U-Rohre war fest geworden. Es schmolz an der Luft rasch und erwies sich als Essigsäurehydrat. Der Rückstand im Rohre bestand aus einem Gemische von metallischem Silber und Kohle. Das Gas wurde fast ganz von Kali absorbirt; es bestand aus Kohlensäure, dem etwa der zehnte Theil Sumpfgas beigemengt war.

Es scheint dem Verf. wahrscheinlich, dass die Zersetzung des Acetats beim Erhitzen nach folgender Gleichung verläuft:

$$4\,C_2H_3AgO_2 = 4\,Ag + 3\,C_2H_4O_2 + CO_2 + C$$

und dass dann ein Theil des erzeugten Essigsäurehydrats bei der hohen Temperatur, welche die Reaction hervorbringt, in CH_4 und CO_2 zerfällt.

Fügt man zu einer *wässrigen Lösung* von Silberacetat eine wässrige Lösung von Jod, so bekommt man einen gelblichweissen Niederschlag, während die Flüssigkeit sauer wird und nach Essigsäure riecht; Gasentwickelung tritt nicht auf; der Niederschlag löste sich in Ammoniak nur theilweise; die Lösung wurde durch Salpetersäure unter Abscheidung einer weissen Fällung getrübt, welche durch ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure, Zink und Stärkekleister leicht als Silberjodat zu erkennen war. Die Reaction in wässriger Lösung verläuft somit nach der Gleichung:

$$6\,C_2H_3AgO_2 + 6\,J + 3\,H_2O = 6\,C_2H_4O_2 + 5\,AgJ + AgJO_3.$$

(Ann. Chem. Pharm. CXLII, 111).

Ueber Bessemerstahl. Es ist bis jetzt nicht gelungen, den Fabricaten aus Bessemerstahl eine durchweg sichere Bruchfestigkeit zu geben. Im letzten Winter namentlich sind Bandagen aus solchem Material in sehr bedeutender Anzahl geplatzt, so dass u. A. Krupp in Essen seine Absicht kund gegeben hat, die Anfertigung von Bandagen aus Bessemerstahl gänzlich aufzugeben und dazu künftig nur Tiegelguss und Puddelstahl zu verwenden. *(Z. des Ver. deutsch. Eisenbahnverwaltgn. 1870. Nr. 17.)*

Gefälschte rothe Zuckersäfte, mit Anilinroth gefärbt, werden nach Hager mit dem gleichen Vol. a) 25 p. c. Salpetersäure: gelb, b) 10 p. c. Kalilauge: (rosa, dann) gelb, zuletzt farblos, c) Sodalösung: nicht verändert oder nur etwas blässer, d) Bleiessig: nicht wesentlich verändert. Aechte rothe Fruchtzuckersäfte werden a) nicht verändert, b) violett mit einem Stiche ins Grünliche, oder blaugrün, oder schmutzig rothgrün; c) lila oder grünlich, oder grün, d) trübe, bläulichgrün oder graugrün, nach dem Kochen meist olivenfarbig. — Eine neue Verfälschung ist Glycerin. *(Pharm. Centralh. 1870. Nr. 14.)*

Neue Methode zur Umwandlung von Roheisen in Feineisen, Schmiedeeisen oder Stahl, von Th. Bacon und Groves. Der Ofen ist ein Flammenofen, mit einem Aufsatz auf der Decke, in dem sich eine Art Bassin befindet. In dieses giesst man das in einem Wagen herbeigefahrene geschmolzene Roheisen, das von hier durch eine Oeffnung im Gewölbe auf die Sohlplatte des Heerdes fliesst, wo vorher schon die zum Puddelprocesse erforderlichen Zuschläge, oxydirend wirkenden Schlacken etc. eingeschmolzen waren. Beim Herabfliessen wird es durch einen kräftigen Dampf-, Luft- oder Gasstrahl, oder dadurch, dass es über, mit feuerbeständigem Material überzogene Eisenbarren fliesst, fein zertheilt, so dass auf dem Heerde die heissen Gase kräftig auf die Verunreinigungen reagiren; wenn nöthig, wird in der Nähe der Feuerbrücke noch Luft eingeblasen. *(Mechan. Magazine 1869. 390. Polyt. C. Bl. XXIV, 824.)*

Lamys Thermometer, welches auf der Dissociation des ammoniakalischen Chlorcalciums beruht, *(C.-Bl. 1870. 182.)* besteht aus einer kleinen Kapsel aus verzinntem Kupferblech, an die sich ein 4—5 Mm. weites, 150 Mm. langes Rohr ansetzt. Dieses ist mit einem Bleirohre von etwa 1,51 Mm. innerer Weite und beliebiger Länge verbunden, welches seinerseits wieder mit einem Manometer in Verbindung steht. In die Kapsel wird 1 Gr. $CaCl,4NH_3$ gebracht, die Luft aus ihr entfernt und durch trocknes Ammoniakgas ersetzt. Von letzterem muss der Apparat so viel enthalten, dass das Manometer, in schmelzendes Eis gesetzt, 120 Mm. Spannung des Ammoniaks bei 0^0 (nach Isambert) zeigt. Die von Isambert gegebene Tabelle über die Spannungen des Ammoniakgases bei verschiedener Temperatur gestattet aus der beobachteten Stelluug des Manometers die Temperatur zu berechnen. — Nach Isambert erhält man das Salz $CaCl,4NH_3$, wenn man trocknes Ammoniakgas mehrere Stunden lang über wasserfreies Chlorcalcium leitet, bis das Gewicht desselben nicht mehr zunimmt. Auch andere Chloride absorbiren bei gleicher Behandlung Ammoniak und man erhält z. B. $SrCl,3NH_3$ $2ZnOSO_3,5NH_3$ $CdOSO_3,3NO_3$. Da das Chlorcalcium bei 0^0 120^0 und bei $46,2^0$ 1551 Mm. Spannung, das Cadmiumsalz dagegen bei $48,5^0$ nur eine Spannung von 368 und bei 100^0 von 1865 Mm. liefert, so werden sich die Skalen zweier solcher Thermometer ergänzen. *(C. r. LXX. 393. 456.)*

Technische Notizen.

Verbesserungen an Rectificationsapparaten für Spiritusfabriken, von D. Savalle & Co. in Paris. Dieselben bestehen im Wesentlichen aus einem verbesserten, sehr sicher wirkenden Regulator für den Heizdampf und einem „Verschluss" oder „Abfluss", welcher genau die stündliche Leistung des Apparates angiebt u. so eine leichte Controle der Apparatführung ermöglicht. Letzterer ist bei jedem Destillationsapparate in Anwendung zu bringen. (*Gen. industr. 1870. S. 113. Polyt. Journ. CXCVI. 473.*)

Gruner destillirt *Terpentinöl* über Tannin und vermeidet dadurch, dass damit gereinigte Stoffe einen übeln Geruch behalten. (*Muster Zeitg. XIX. 186.*)

Gras (Chinagras etc.) wird braun gefärbt, indem man es in einer mehr oder weniger starken Blauholzflotte zum Kochen bringt und bis zur gewünschten Nuance ausfärbt. — **Stroh** wird braun, wenn man es mit heissem Wasser netzt, zwei Stunden in holzsaures Eisen bringt und dann wie Wolle mit Orseille und Indigocarmin braun färbt. (*Must.-Ztg. XIX. 186.*)

Infusorienerde (Kieselguhr) von der Lüneburger Haide und vom Vogelsberge, hauptsächlich aus Kieselsäurehydrat bestehend, eignet sich, wie Justus Fuchs mittheilt, nach Versuchen von Böttger, Puscher u. A. 1) zur Herstellung von Steinkitt (1 Inf., 1 Bleiglätte, 1/2 pulverig gelöschter Kalk mit Leinölfirniss zum Teig anger.); 2) als Zusatz zum Modellirthon (verhindert das Reissen); 3) als Füllungsmittel für Siegellack (verhindert das Tropfen); 4) desgl. für Papier; 5) desgl. für Seifen (erhöht die reinigende Wirkung); 6) als Putz-, Polir- und Schleifmittel für Metalle (sehr gut); 7) als Absorptionsmittel für Flüssigkeiten aller Art (von keinem Material übertroffen: absorbirt das 3- bis 4fache ihres Gewichts von Wasser, Oel, Nitroglycerin); 8) als schlechter Wärmeleiter für Eisschränke; 9) mit Harz und Schwefel zusammen geschmolzen, als vielfach verwendbarer Kitt. (*Bresl. Gew.-Bl.*)

Lithoid heisst eine von der Fabrik chemisch-technischer Bauartikel von Adolf Gutenberg in München in den Handel gebrachte, zum Maueranstrich (statt Oelfarbe) dienende Metalloxychloridmasse, welche hart und dauerhaft ist und sehr gut deckt. Preis pro 100 Pfd. 30 Thlr. — **Lithoidkitt** dient als Stein- und als Eisenkitt, und kann überall da dienen, wo bisher Blei eingegossen wurde. Preis pro 100 Pfd. 15 Thlr.; da der Kitt 1/5 so schwer ist, wie Blei, so stellen sich die Kosten etwa halb so hoch, wie für dieses. (*Deutsche Ind.-Ztg. 1870. 246.*)

Weisses Messing (white brass) ist ein von P. M. Parson auf der Thames Foundry zu East Greenwich fabricirtes Metall, welches für Zapfenlager und ähnliche Maschinentheile eine wichtige Rolle zu spielen verspricht. Es ist fest, klingend, schmilzt leichter als gewöhnliches Messing, lässt sich leicht bearbeiten und zeichnet sich namentlich durch seine Härte aus. Während z. B. bei einem Eisenbahnwagen, der 20,000 Meilen (engl.) durchlaufen, ein Lager aus gewöhnlichem Messing 1 Pfd. 12 Unzen an Gewicht verloren hatte, war ein anderes aus weissem Messing nur um 2½ Unzen leichter geworden. (*Engineering. 1870. 301. Polyt. C. B. XXIV, 815.*)

Ueber Eisfabrication. Nach einer Mittheilung von Dr. Robert Schmidt betragen die Herstellungskosten für den Centner Eis mittels einer grösseren Carré'schen Maschine (welche mit Ammoniak arbeitet und stündlich 4 Centner producirt), einschliesslich Zinsen und Amortisation des Anlagecapitals (6340 Thlr.) 4⅓ Sgr. In Deutschland wird diese Maschine von der Firma Vaass und Littmann in Halle gebaut. (*Polyt. Journ. CXCV. 523.*) — Zur Erzeugung kleiner Mengen von Eis eignet sich die Maschine von Siebe in London, welche auf der Verdunstung von Aether beruht. Dieselbe verbraucht stündlich 4 bis 5 Pfd. Kohle und erzeugt damit 25 Pfd. Eis; sie ist sehr compendiös (6½' lang, 3' breit, 5½' hoch), wiegt im Ganzen 12 Centner, bedarf keiner besonderen Fundirung und wird von einem Arbeiter bedient. (*The Pract. Mech. J. 1870. 251: Polyt. J. CXCV. 522.*)

Für die Brotbereitung wird nach A. Sezille das Getreide folgendermaassen vorbereitet: Waschen und Einweichen der Körner im Wasser (½ Stunde); Abreiben der Schale der feuchten Körner in besonders construirten Blechcylindern mit reibeisenförmigen Innenflächen und Bürsten; Einweichen in einer Gährungsflüssigkeit 7—8 Stunden (aus Sauerteig und der 10fachen Menge Wasser bei 20—25⁰ bereitet); Quetschen der getrockneten Körner zwischen Walzen und Kneten zu Teig, unter Zusatz von Salz etc. wie bekannt. Das Mahlen des Getreides fällt also weg. 100 Pfd. Korn geben 145—150 Pfd. sehr weisses, nahrhaftes Brot. Nach dem jetzt üblichen Verfahren geben 100 Pfd. Korn 1/2 Pfd. Brod.

Künstliches Horn wird aus Lederabfällen bereitet, indem man diese, klein zerschnitten, mit einer concentrirten Auflösung von Kupferchlorid digerirt, dann mit Schwefelkohlenstoff behandelt, mit Wasser auswäscht, trocknet, zu einem feinen Pulver zermahlt, mit einem gelatinösen Bindungsmittel, das vorher tief geschwärzt ist, zu einem gleichmässigen Brei anrührt und schliesslich in die gewünschten Formen presst. — Oder man legt die Abfälle einige Tage in Chlorschwefel, wäscht mit Wasser aus, trocknet, zerreibt zu Pulver, rührt mit Leim oder Gummi an und formt. (*Jakobsen's chem.-techn. Notiz.*)

Kupferstiche reinigt man, indem man sie zuerst auf beiden Seiten mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak (1:24), dann nach dem Trocknen mit durch Weinessig angesäuertem Wasser und zuletzt mit einer ganz verdünnten klaren Lösung Chlorkalk bestreicht. (*Der Fortschritt 1870. 200.*)

Wasserglas zu Fussbödenanstrichen. Die Fugen werden mit einem dichten Kitt aus Wasserglas und Kreide (oder Gyps) verstrichen, dann der erste Anstrich mit Wasserglas von 60—65⁰ ohne Farbe gegeben; der zweite enthält die Farbe und hierauf folgen noch so viel, bis der nöthige Glanz da ist. Zuletzt wird abgeschliffen und geölt. (*Ind.-Bl.*)

Victoriastein oder versteinerter Concret ist ein nach einem Verfahren von H. Highton (von der Victoria Ston Comp in London fabricirter künstlicher Stein aus 4 Granitbruchstücken und 1 Portlandcement. Diese Mischung wird mit Wasser zum Brei angerührt, geformt und nach dem Erhärten 2 Tage lang in eine Lösung von Natronwasserglas gebracht. Letzteres bereitet man in genannter Fabrik mittels eines weichen, 25 p. c. Kieselsäure enthaltenden Steines von Farnham in Surrey, der sich leicht in kalter Natronlauge löst. Der Cäment des geformten Steines absorbirt aus dem Wasserglase die Kieselsäure, und das frei gewordene Natron löst aus überschüssigem Farnhamsteine wieder Kieselsäure etc. Der Victoriastein dient zu Fliesen, Bausteinen, Gusssteinen, Kaminsimsen, Thürschwellen, Treppenstufen, Strassenpflaster etc., nicht zu feineren Gegenständen; er ist fest. (*Deutsche Ind.-Ztg. 1870. 233.*)

Eine **Legirung zum Plombiren der Zähne**, im Handel in Form grober weisser Feilspähne vorkommend, besteht aus 61,1 Sn, 38,8 Ag und 0,1 Cu. Sie wird vor dem Gebrauche in einem Löffel mit wenig Quecksilber erwärmt, dann das noch warme Amalgam mittels einer Zange in sämischgarem Leder gepresst, damit das überschüssige Quecksilber abfliesst. Diese Legirung bleibt vollkommen weiss. (*Chem. News. 1870. 105.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 28. **Chemisches Central-Blatt.** 13. Juli 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

J. Violle bestimmt das *mechanische Aequivalent der Wärme* nach neuer Methode zu 435,2 Kgm.-Mtr. *(C. r. LXX. 1283.)* — ***Jamin**, Ueber die Temperaturänderungen, welche durch das Mischen zweier Flüssigkeiten hervorgebracht werden *(C. r. LXX. 1309.)*; mit Bemerkungen von **Bussy** *(a. a. O. 1312.)* u. von **H. Ste-Claire Deville** *(a. a. O. 1377.)* — ***Jamin** u. **Amaury**, Ueber die spec. Wärme von Gemischen von Alkohol und Wasser *(C. r. LXX. 1237.)*, mit Bemerkungen von **Bussy** *(a. a. O. 1242.)* und der Entgegnung von **Jamin** *(a. a. O. 1243.)* — ***Güldenberg**, Ueber das Gesetz vom Gefrierpunkte der Salzlösungen. *(C. r. LXX. 1349.)* — ***K. Puschl**, Ueber Wärmemenge und Temperatur der Körper. *(Wien. Anz. 1870. 132.)* — ***Becquerel**, Ueber die *elektrischen Wirkungen*, welche bei der Berührung von nicht oxydirbaren Metallen mit Säuren und neutralen gesättigten Salzlösungen entstehen, und über die Capillaraffinitäten. *(C. r. LXX. 1313.)* — ***J. Norman Lockyer**, Spectroskopische Beobachtungen der Sonne. *(C. r. LXX. 1268.)* — ***Rayet, G.**, Umkehrung der beiden Natriumlinien im Spectrum des Lichts einer Protuberanz *(C. r. LXX. 1333.)* — ***Caron, H.**, Ueber die Ursache des Spratzens u. Funkensprühens vom Gusseisen und Stahl. *(C. r. LXX. 1263.)* — **Ch. Martins** u. **G. Chancel**, Die physikalischen Erscheinungen, welche das Sprengen von Hohlgeschossen durch gefrierendes Wasser begleiten. *(C. r. LXX. 1251.)* — **G. Hinrichs** zieht aus einer Untersuchung zur *Statistik der Krystallsymmetrie*, die sich auf die Vergleichung von 2136 Species bezieht, folgende Schlüsse. Je einfacher die chemische Formel einer Substanz, desto höher ist die Symmetrie des Krystalls. Gewisse, annähernd übereinstimmende Atomgruppen darf man als einfache zählen. Die Gestalt hängt nicht ausschliesslich von der Anzahl der Atome ab, sondern auch von den näheren Bestandtheilen der Verbindung. Die eigentlichen Hydrate sind weniger symmetrisch als die entsprechenden wasserfreien Verbindungen. Als allgemeine Folgerung erscheint, dass die Krystallisation weitaus die Formen höherer Symmetrie bevorzugt. *(Wien. Anz. 1870. 139.)* — **Fr. Mohr**, Ueber die Basicität der Säuren. *(Ber. ch. Ges. III. 555.)* — **Villarceau, Yvon**, Die Decimaltheilung des Winkels und der Zeit. *(C. r. LXX. 1233.)* — **Fontaine** berichtet über die *Darstellung von Dibromäthylen*. Lässt man nach der Vorschrift von Sawitsch Bromäthylenbromür in siedende Kalilösung tropfen, so verläuft die Reaction nicht blos nach $C_2H_3Br.Br_2 + KOH = C_2H_2Br_2 + BrK + H_2O$, sondern es entweicht dabei noch Bromacetylen, C_2HBr, und Acetylen, C_2H_2 (Reboul), welche durch Einwirkung des Kalihydrats auf das Dibromäthylen entstehen. Man kann aber alle drei Verbindungen für sich erhalten. Dibromäthylen entsteht allein und in nahezu der berechneten Menge, wenn man in kalt gehaltenes Bromäthylenbromür so lange alkoholische Kalilösung tropft, bis die Flüssigkeit deutlich und anhaltend alkalisch

reagirt; Wasser fällt das Dibromäthylen, das bei 75° fast vollständig übergeht. Erhitzt man das Dibromäthylen in einem offenen Gefässe mit alkoholischer Kalilösung, so entweicht viel Bromacetylen, erhitzt man es dagegen in einem geschlossenen Gefässe mit überschüssiger alkoholischer Kalilösung, so erhält man Acetylen. Das Bromacetylen entzündet sich an der Luft (Reboul); ist es mit viel indifferentem Gase vermischt, so erhitzt es sich zwar stark in Berührung mit Luft, entzündet sich aber nicht, sondern bildet weisse Dämpfe von Bromessigsäure [vergl. Glöckner, *C.-Bl. 1870. 384.*]. Das Licht begünstigt die Oxydation des Bromacetylens; eine (alkoholische) Lösung desselben entwickelt im Dunkeln keine weissen Dämpfe, dagegen sofort im Lichte. Während dieser Oxydation nimmt man einen sehr starken Ozongeruch wahr und das Gas bläut Jodstärkepapier. *(C. r. LXX. 1361.)* — **Berthelot** bespricht die Angaben von Henry *(C.-Bl. 1870. 242.)* über das *Tribromhydrin* und beharrt bei der Behauptung, dass es mit dem Tribromallyl nur isomer sei. Durch Ueberlegungen und negative Resultate könne man die positiven Thatsachen nicht widerlegen, die Vf. mit Lucca ohne vorgefasste Meinung beobachtet und Reboul später bestätigt hat. Die Bedingungen der Isomerie unter den chlor- und bromhaltigen Substanzen sind zahlreich und fein. Die Beziehungen der gechlorten Toluole zum Benzylalkohol und Bittermandelöl sind lange Zeit zweifelhaft geblieben; viele Chemiker konnten die Beobachtungen nicht wiederholen, weil man die isomeren Chlortoluole und den Einfluss, den eine Spur Jod oder die Temperatur auf ihre Bildung hatte, nicht kannte. Der Einfluss der Temperatur, der Lösungsmittel, der Concentration der Reagentien auf die Bildung der isomeren Chlorhydrate und Bromhydrate geht gleichfalls aus den Untersuchungen Vfs. über das Terpentinöl und denen von Reboul *(C.-Bl. 1870. 177. 306.)* über das gechlorte und gebromte Aethylen und Propylen hervor. Die Einwirkung des Phosphorchlorids auf das Dichlorhydrin ist nicht so einfach, als man glaubt; neben dem Trichlorhydrin entsteht eine chlor- und phosphorhaltige ölige Substanz, die sich in Schwefelkohlenstoff löst, in Wasser nicht, dem kalten Wasser widersteht, von ihm aber bei 220° schnell zersetzt wird. Vf. erinnert noch an die beiden isomeren Aethylschwefelsäuren, die unter schwachen Einflüssen in einander übergehen und von deren Existenz die gewöhnliche Alkoholtheorie keinen Aufschluss geben kann. Wendet man die Gründe, welche Henry die Abkömmlinge des Allylalkohols mit denen des Glycerins als identisch betrachten lassen, auf den Allylaldehyd (Akroleïn) an, der mit dem Allylalkohol in eine Reihe gehört und auch vom Glycerin erhalten werden kann, so müsste das Akroleïndichlorhydrin, $C_6H_4Cl_2$, mit dem Glycerinabkömmlinge von derselben Formel identisch sein; aber das Epidichlorhydrin siedet bei 102° (Reboul), der isomere Allylabkömmling dagegen bei 84° (Hübner und Geuther). Henry stützt sich besonders auf den Siedepunktsunterschied des Trichlorhydrins (155°) und Isotribromhydrins (218°), der (63°) fast dreimal so gross ist, als der zwischen dem Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffäther des Aethylalkohols (26°). Die von Henry angestellten Vergleiche sind aber unvollständig. Der Aethylalkohol, $C_4H_6O_2$, siedet bei 78°, sein Bromwasserstoffäther, C_4H_5Br, bei 38°, der Chlorwasserstoffäther, C_4H_5Cl, bei 12°. Nimmt man an, dass ein und derselbe Unterschied in der Zusammensetzung von Körpern ähnlicher Function nahezu derselben Differenz in den Siedepunkten entspricht, so ergiebt sich, dass die Substitution von H_2O_2 durch HCl den Siedepunkt um etwa 66° herabsetzt, die Substitution von H_2O_2 durch HBr um 40°, die von HBr durch HCl um 26°. Dieses Verhältniss trifft nun annähernd bei den Glycerinabkömmlingen zu. Das Glycerin, $C_6H_8O_6$, siedet bei 284°, das Monochlorhydrin, $C_6H_7ClO_4$, bei 227° (Diff. 57°), das Dichlorhydrin, $C_6H_6Cl_2O_2$, bei 178° (Diff. 49°); der Siedepunkt des Dibromhydrins (219°) liegt um 65 ($= 2 \times 32{,}5°$) niedriger als der des Glycerins, der des Dichlorhydrins (178°) um 41° ($= 2 \times 20{,}5°$) niedriger als der des Dibromhydrins (219°). Die dreifach gesäuerten Aether lassen sich aus den zweifach gesäuerten darstellen, denen sie näher stehen als alle anderen; nach den gegebenen Regeln müsste das Trichlorhydrin, $C_6H_5Cl_3$, bei 178 — 53 = 125° sieden, 53° unter dem Dichlorhydrin, siedet aber bei 155°, also 30° höher als die Rechnung ergiebt. Das Dichlorbromhydrin, $C_6H_5Cl_2Br$, sollte bei 178 — 32,5 = 145,5° sieden, 32,5° unter dem Dichlorhydrin, siedet aber in Wirklichkeit bei 176° (30,5° höher als berechnet); das Dichlorhydrin und das Dichlorbromhydrin haben fast denselben Siedepunkt. Das Chlordibromhydrin, $C_6H_5Cl_2Br$, sollte 53° unter dem Dibromhydrin, bei 219 — 53 = 166° sieden, siedet aber bei 202°, also 36° höher. Das Tribromhydrin, $C_6H_5Br_3$, sollte bei 219 — 32,5 = 186,5° sieden; das eine Tribromhydrin siedet nun in der That bei 180°, das Isotribromhydrin aber 31,5° höher, bei 218°. Die Verbindungen, $C_6H_5Cl_3$, $C_6H_5Cl_2Br$, $C_6H_5ClBr_2$, und das Isotribromhydrin, $C_6H_5Br_3$, zeigen also in ihren Siedepunkten ein festes Verhältniss, und auch die zweifach und einfach gesäuerten Glycerinäther bieten unter sich oder in Vergleich mit dem wahren Tribromhydrin ein regelmässiges Verhältniss der Siedepunkte dar, das aber verschwindet, wenn man die dreifach gesäuerten Aether mit den zweifach oder einfach gesäuerten vergleicht; zwischen den beobachteten und berechneten Siedepunkten besteht eine Differenz von 30—36°. Mit dieser Erhöhung des Siedepunktes fällt eine grosse Beständigkeit dieser dreifach gesäuerten Aether zusammen; es lässt sich aus ihnen viel schwieriger Glycerin darstellen, als aus den anderen Aethern. *(C. r. LXX. 1358.)* — **Gobley** hat die

Zersetzungsproducte des Lecithins durch Ammoniak untersucht. Lässt man Lecithin mit einem gleichen Theile Ammoniak einen Monat in Berührung, so wird das L. zersetzt. Kocht man das Product mit Kalkmilch, so erhält man einen flüssigen und einen festen Theil; der feste Theil löst sich bis auf einen kleinen Rest ölsauren und margarinsauren Kalk in siedendem Alkohol und beim Erkalten scheidet sich eine Substanz ab, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle weiss und perlglänzend ist, sich an der Luft nicht verändert und neutral reagirt. Sie schmilzt etwas über 60°, löst sich nicht in Wasser, aber in siedendem Alkohol und in Aether, brennt mit leuchtender Flamme und besitzt alle Eigenschaften eines Amids (entwickelt mit Alkalien Ammoniak unter Bildung einer Seife). Sie besitzt die Zusammensetzung des *Margaramids*, $C_{17}H_{35}NO$ (gef. 75,44 p. c. C, 12,96 H, 75,98 C, 13,16 H, 5,95 N; ber. 75,83 C, 13,01 H, 5,20 N). In dem flüssigen Antheile war *Glycerinphosphorsäure* (die durch essigsaures Blei ausgefällt wurde) u. *Cholin* (das als Platinsalz bestimmt wurde) vorhanden. *(C. r. LXX. 1291.)*

Ad. Claus hat *Chlorschwefel auf Anilin* einwirken lassen. Kommen beide Substanzen in reinem Zustande in Berührung, so tritt völlige Zerstörung des Anilins ein. Am besten trägt man in eine Lösung von 2 Mol. Anilin in 2—3 Th. Schwefelkohlenstoff eine Lösung von 1 Mol. SCl in 3 — 4 Vol. Schwefelkohlenstoff ein; die Mischung erwärmt sich auch beim Kühlen mit kaltem Wasser so stark, dass aller Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Die nach 12stündigem Stehen wachsartige bernsteingelbe Masse enthält salzsaures Anilin (mit der ganzen zugesetzten Chlormenge), freien Schwefel und 3 oder 4 neue schwefelhaltige Verbindungen, die sich durch kochenden absoluten Alkohol vom Schwefel und durch Auflösen in kochendem Wasser und Destilliren mit Wasserdämpfen von einander trennen lassen. *(Ber. ch. Ges. III. 527.)* — **E. Grimaux** hat ein *aromatisches Glykol* dargestellt und zwar aus dem Dichlorxylol, $C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{cases}$ *(C.-Bl. 1867. 831.)*; dieses, das *Tolylchlorür* (Dichlormethyltoluol) (gef. 40,23, ber. 40,57 p. c. Cl) bildet sich leicht bei der Einwirkung von Chlor auf siedendes Methyltoluol und geht bei der Destillation des Tolylglykols mit Salzsäure mit den Wasserdämpfen über. Erhitzt man es mit dem 30fachen Gewichte Wasser auf 170—180°, so giebt es das *Tolylglykol*, $C_8H_8(OH)_2$; mit Wasserdämpfen destillirt es unter geringer Zersetzung. Beim Erhitzen mit essigsaurem Natron im geschlossenen Rohre giebt es Mono- und Di-Essigsäure-Tolylglykoläther, mit benzoësaurem Natron Monobenzoësäure-Tolylglykoläther. Doppeltchromsaures Kali und Schwefelsäure verwandeln es in Terephtalsäure. Das *Tolylbromür* (Dichlormethyltoluol), $C_8H_8Br_2$ (gef. 36,35 p. c. C und 3,01 H, ber. 36,36 C und 3,03 H) erhält man durch tropfenweisen Zusatz des 2½fachen Gewichts Brom zu siedendem Methyltoluol; das Product erstarrt beim Erkalten krystallinisch, wird mit Aether gewaschen, bis sein Schmelzpunkt über 140° steigt und aus siedendem Alkohol krystallisirt. Es löst sich wenig in Aether, leicht in Chloroform, krystallisirt aus Chloroform in grossen rhomboëdrischen Tafeln und schmilzt bei 145—147°; es entsteht auch bei der Destillation des Tolylglykols mit conc. Bromwasserstoffsäure und geht mit den Wasserdämpfen über; gegen Wasser verhält es sich wie das Chlorür. Bei der Einwirkung von Brom auf das Xylol aus Steinkohlentheer entsteht das Bromür gleichfalls, aber nur in kleiner Menge, weil in diesem Xylol nur etwa 10 p. c. Methyltoluol enthalten sind. Das *Tolyljodür*, $C_8H_8J_2$, erhält man, wenn man das Tolylglykol einige Augenblicke mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure kocht; feine, mit Wasserdämpfen schwer destillirende Nadeln, wenig löslich in Aether, leicht in Chloroform und in siedendem Alkohol, bräunt sich schnell an der Luft, schmilzt unter Färbung bei 170° und wird in höherer Temperatur unter Entwickelung von Joddämpfen zersetzt. Der *Monobenzoësäure-Tolylglykoläther*, $C_8H_8\begin{cases}OC_7H_5O\\CH_2OH\end{cases}$ (gef. 74,55 C u. 5,60 H; ber. 74,38 C und 5,79 H) löst sich sehr leicht in Alkohol und in Aether, krystallisirt in langen, bei 73—74° schmelzenden Nadeln; wird dargestellt durch 48stündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von benzoësaurem Natron mit Tolylchlorür, Verjagen des Alkohols, Waschen mit alkalischem Wasser und Umkrystallisiren des abgepressten Products aus Aether. *Di-Essigsäure-Tolylglykoläther*, $C_8H_8(C_2H_3O_2)_2$ (gef. 64,51 p. c. C und 6,35 H; ber. 64,86 C und 6,30 H), entsteht bei 2stündigem Erhitzen von Tolylchlorür mit alkoholischer Lösung von essigsaurem Natron auf 150°, löst sich sehr leicht in Alkohol und in Aether, krystallisirt bei langsamer Verdunstung des Aethers in harten glänzenden, bei 47° schmelzenden Tafeln, schmeckt brennend und kampherähnlich, giebt bei der Oxydation mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure Terephtalsäure. Bei der Darstellung des Diacetats entsteht auch eine ölige Substanz, welche das Monacetat zu sein scheint, beim Behandeln mit Chloracetyl giebt sie Diacetat. Das *Tolylglykol*, $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ (gef. 69,27 p. c. C und 7,25 H; ber. 69,56 C u 7,24 H), krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung im Exsiccator in harten, undurchsichtigen, weissen Nadeln, enthält aber dann noch Salzsäure, von der man es befreit, wenn man die concentrirte, mit Soda gesättigte wässerige Lösung mit Aether ausschüttelt, den Verdunstungsrückstand in heissem Wasser löst und der Verdunstung überlässt. Schmilzt bei 112—113°, löst sich sehr leicht in Wasser, in Alkohol und in Aether, krystallisirt aus Aether in glänzenden Nadeln, wird durch Erhitzen mit Salzsäure sofort in

Tolylchlorür verwandelt und verhält sich ebenso gegen Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure. Bei der Oxydation mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt es Terephtalsäure, wie das Aethylenglykol Oxalsäure. Erhitzt man das Tolylchlorür oder -bromür mit Wasser auf 100° und darüber, so erhält man nicht das Glykol, sondern gelbe, amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanzen, welche den Polyäthylenalkoholen entsprechende *condensirte Tolylglykole*, $nC_8H_8\Theta$, zu sein scheinen; ein solches Product, das noch nicht bei 275° schmolz, gab 81,11 p. c. C und 6,33 H (ber. 80,00 C und 6,66 H). *(C. r. LXX. 1363).* — **E. Ador** hat das *Phtalyl* dargestellt. Behandelt man Phtalsäurechlorid mit fein vertheiltem Silber, zuletzt bei 150°, so bildet sich Phtalsäurehydrat, das man durch siedendes Wasser entfernt, ferner Phtalyl, Triphtalsäure und ein Körper, der beim Erhitzen verkohlt und durch Kalilauge unter Schwärzung zersetzt wird. Man leitet über die ziemlich stark erwärmte Masse einen Strom Kohlensäure, zieht aus dem orangerothen Sublimat und Destillat mit Kalihydrat die Triphtalsäure ($C_{24}H_{14}\Theta_8$, über 300° schmelzend, sich leicht oxydirend) aus und löst den Rückstand in wenig Alkohol enthaltenden heissen Phenol; beim Erkalten krystallisirt das Phtalyl, $C_8H_4\Theta_2$, in Nadeln aus. Es löst sich nicht in Wasser, ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen sehr schwer löslich, nur in heissem Phenol leicht, sublimirt bei hoher Temperatur in Blättchen, ist aber sehr wenig flüchtig; wird von Brom und Schwefelsäure angegriffen; Natrium scheint die in Phenol gelöste Substanz zu reduciren; siedende Salpetersäure oxydirt sie leicht zu Phtalsäure und *Diphtalsäure*, $C_{16}H_{10}\Theta_6$, welche letztere ein weisses, in Wasser kaum lösliches Pulver bildet, bei 259° schmilzt und sich dabei unter Bildung von Phtasäureanhydrid zersetzt; ihr Silbersalz krystallisirt in schönen Nadeln. Wegen der Bildung der Diphtalsäure aus dem Phtalyl muss sich dasselbe von wenigstens zwei (wenn die Tripthalsäure von ihm abstammt, von drei) Mol. Phtalsäure ableiten; die Bildung der Diphtalsäure und Phtalsäure aus dem Phtalyl würde dann durch folgende Formel erläutert:

$$C_6H_4{<}{\begin{matrix}C\Theta-C\Theta\\C\Theta-C\Theta\end{matrix}}{>}C_6H_4 \qquad \begin{matrix}C_6H_4-C\Theta-C\Theta-C_6H_4\\ | \qquad\qquad\qquad | \\ C\Theta.\Theta H \qquad\quad C\Theta.\Theta H\end{matrix} \qquad C_6H_4{<}{\begin{matrix}C\Theta.\Theta H\\C\Theta.\Theta H\end{matrix}}$$

Phtalyl | Diphtalsäure | Phtalsäure

und wäre der Reduction des Chinons sehr ähnlich, wenn man das Chinon nicht als $C_6H_4.\Theta_2{>}$ betrachtete, sondern von 2 Mol. Benzol ableitete:

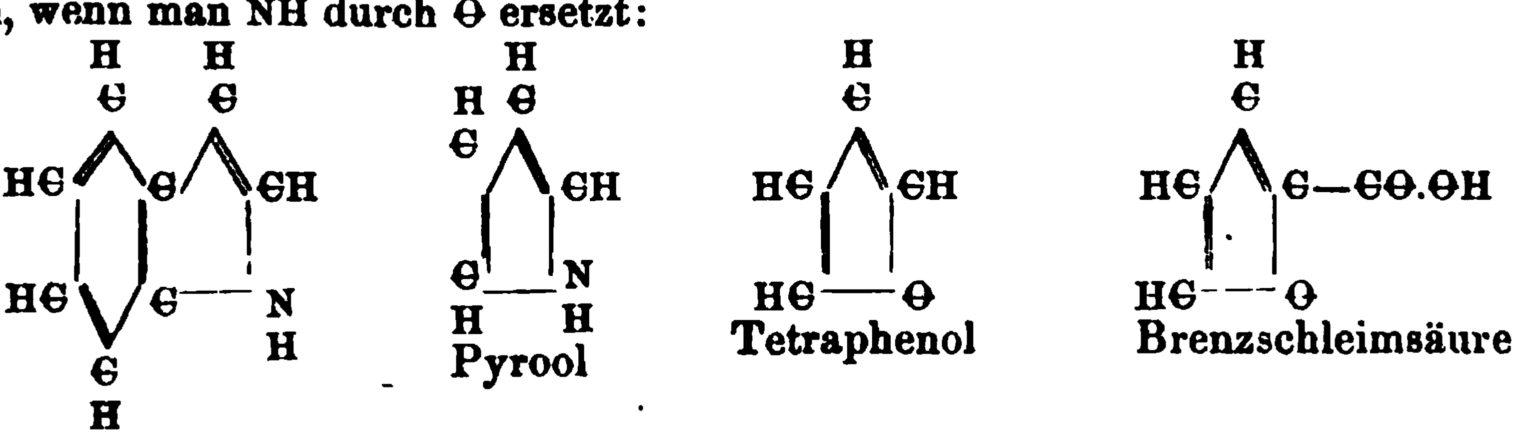
$$C_6H_4{<}{\begin{matrix}\Theta-\Theta\\\Theta-\Theta\end{matrix}}{>}C_6H_4 \qquad \begin{matrix}C_6H_4-\Theta-\Theta-C_6H_4\\ | \qquad\qquad\quad | \\ \Theta H \qquad\qquad \Theta H\end{matrix} \qquad C_6H_4{<}{\begin{matrix}\Theta H\\\Theta H\end{matrix}}$$

Chinon | grünes Hydrochinon | Hydrochinon

(Ber. ch. Ges. III. 511.) — **A. W. Hofmann** widerspricht dieser Auffassung von der *Moleculargrösse des Chinons;* die Dichte des Chinondampfes wurde zu 3,79 und 3,72 gefunden, während $C_6H_4\Theta_2$ 3,75, $C_{12}H_8\Theta_4$ dagegen 7,5 verlangt. *(a. a. O. 583.)* — **Hlasiwetz** theilt aus einer Versuchsreihe von **Weselsky** über die *Bildung der Chinone* eine der hauptsächlichsten Thatsachen mit, um dadurch der Arbeit eine ungestörte Fortsetzung zu sichern. Aus mehrfach gechlorten Phenolen kann durch Sauerstoff (am besten durch salpetrige Säure) Chlorwasserstoff eliminirt werden und es entstehen dadurch unmittelbar Derivate des Chinons. Leitet man in eine alkoholische Lösung von Trichlorphenol salpetrige Säure, so wird Salzsäure gebildet und beim Verdunsten bleibt fast die theoretische Menge Dichlorchinon. Auch eine passende Behandlung der Chlorphenole mit salpetrigsaurem Aethyl, mit Alkohol u. Salpetersäure oder mit rauchender Salpetersäure hat einen entsprechenden Erfolg. Die Reaction erfolgt nach $2C_6Cl_3H_3\Theta + \Theta-\Theta = C_6Cl_2H_2{<}{\begin{matrix}\Theta-\Theta\\\Theta-\Theta\end{matrix}}{>}H_2Cl_2C_6 + 2HCl$.

Aus Monochlorphenol muss hiernach reines Chinon entstehen. Dass auch Phenol für sich unter Umständen durch salpetrige Säure in Chinon übergeführt werden kann, scheint aus den von L. Rex *(C.-Bl. 1870. 420.)* angegebenen Farbenreactionen hervorzugehen, die nach den Beobachtungen von Hesse *(Ann. Ch. Pharm. CXIV. 299.)* gewiss nur Chinonfarben sind. W. wird auch untersuchen, ob es Chinone giebt, die in derselben Weise den (aromatischen) Säuren entsprechen, wie die bisher gekannten den Alkoholen. *(Wien. Anz. 1870. 135.)* — **V. Wartha** giebt Beiträge zur Kenntniss der *Anthracenfarbstoffe*. Das *Anthrachinon* lässt sich direct oxydiren, wenn man es in alkoholischer Lösung mit festem Kalihydrat erhitzt und die Masse, nachdem der Alkohol entwichen ist, schmilzt, wobei sie grün, dunkelblau und zuletzt violet wird. Man fällt die Lösung mit Schwefelsäure, extrahirt mit Aether und scheidet aus dieser Lösung das Alizarin durch Kalilauge ab. Der bei Weitem grösste Theil des Anthrachinons wird nicht angegriffen; Zusatz einer kleinen Menge Zinnchlorür zu der schmelzenden Masse steigert die Ausbeute an Farbstoff, eine grosse vermindert sie. Weit mehr Alizarin erhält man, wenn man das Anthrachinon mit 2 Thl. Natrium-Aethylat in schmelzendes Kali einträgt und so lange erhitzt, bis dünne Schichten der Schmelze schwarzviolet durchscheinen. Im Grossen lässt sich die Operation nicht ausführen. Setzt man zu dem Kali einen Ueberschuss von Zinnchlorür, so färbt sich der Alkohol nicht braun, wie vorher, sondern blutroth und setzt in Berührung mit Luft an der Oberfläche einen braun-

schwarzen Körper ab, der durch Erhitzen mit festem Kali theilweise in Alizarin verwandelt wird. Das vom Vf. dargestellte sublimirte Alizarin erwies sich als identisch mit dem künstlichen von Meister, Lucius & Co. — Natürliches Alizarin lässt sich leicht darstellen, wenn man türkischroth gefärbte Baumwolle mit heissem salzsäurehaltigen Alkohol auszieht, die Lösung mit Kali fällt und den Niederschlag nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure zersetzt; auch kann man die Baumwolle 2—3 Min. mit conc. Schwefelsäure behandeln und die Lösung mit Wasser fällen; dem Alizarin hängt aber dann hartnäckig noch eine fettige Substanz an, die sich nur entfernen lässt, wenn man den Farbstoff erst an Kali bindet und zuletzt noch sublimirt. Werden mit Krapp gefärbte Stoffe längere Zeit mit conc. Schwefelsäure behandelt und die Flüssigkeit mit Wasser gefällt, so erhält man einen wolligen holzgelben Niederschlag, der sich nach dem Waschen ganz ausgezeichnet zum Färben gebeizter Stoffe verwenden lässt; vielleicht lässt sich auf diese Weise Farbmaterial aus alten Stoffen darstellen. In kohlensäurefreier Natronlauge löst sich das Alizarin mit rein indigblauer Farbe, die Lösung wird in dünner Schicht schnell carminroth und zuletzt gelbbraun. *(Ber. ch. Ges. III. 545.)* — Nach **A. Schuller** lässt sich *Anthracen leicht rein darstellen*, wenn man das rohe Product in einer Retorte bis zum beginnenden Sieden erhitzt und dann einen kräftigen Luftstrom in die Retorte treibt, wobei das Anthracen in ausserordentlich kurzer Zeit als schwachgelbliche schneeartige Masse übergeht. Auch *Anthrachinon* lässt sich in dieser Weise leicht als hellgelbes Pulver erhalten, doch verstopft es leichter den Retortenhals als das Anthracen. *(Ber. ch. Ges. III. 546.)* — **V. Wartha** beobachtete die violetblaue Fluorescenz, welche Fritzsche beschrieb, ausgezeichnet an Anthracen, das aus schmelzendem Schwefel, wobei sich Ströme Schwefelwasserstoff entwickelten, sublimirt war; im luftleeren Raume sublimirtes Anthracen zeigt sie nicht. Die Sublimation des Anthracens im luftleeren Raume (in einem mit der Sprengel'schen Pumpe evacuirten Rohre) lässt sich leicht und mit Vortheil ausführen. *(a. a. O. 548.)* — **A. Baeyer** u. **A. Emmerling** haben das *Isatin zu Indigblau reducirt*, und zwar durch mehrstündiges Erhitzen mit (25 Thl.) phosphorhaltigem Dreifachchlorphosphor und (ebensoviel) Chloracetyl auf 75—80°. Die dunkelgrüne Flüssigkeit wird in viel Wasser gegossen, aus dem sich beim Stehen an der Luft ein dunkelblaues körniges Pulver absetzt, welches durch Alkohol von einem rothen Farbstoffe befreit wird und dann alle Eigenschaften des Indigblaus besitzt. Man erhält etwa 10—20 p. C. des Isatins an Indigblau, unter Umständen bildet sich fast nur der rothe Farbstoff. Reines Chloracetyl bewirkt die Reduction nicht, dagegen das Phosphorchlorür, wahrscheinlich, weil dieses immer Spuren Phosphor enthält; das Chloracetyl befördert die Reaction, weil es das Isatin löst und vermuthlich eine Essigsäureverbindung des Indigblaus erzeugt, die vielleicht zugleich auch phosphorige Säure enthält und durch Wasser in Indigweiss übergeführt wird. Der mitentstehende rothe Farbstoff, *Indigpurpurin*, ist dem Indigblau sehr ähnlich, sublimirt aber leichter in feinen röthlichen Nadeln, deren Lösung in Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Wasser rein roth ist; in Wasser löst er sich nicht, in Alkohol etwas mit intensiv rother Farbe; Seide färbt er ähnlich wie Fuchsin. Er hat mit dem Indigroth nichts gemein, ist aber dem Indirubin, welches Schunck beim Erhitzen des Indicans mit verdünnten Säuren neben dem Indigblau erhielt, sehr ähnlich. Etwas und zwar sehr reines Indigblau giebt auch das Dioxindol bei derselben Behandlung. Das Dioxindol braucht blos $H_2Θ$ zu verlieren, um in einen Körper von der Zusammensetzung des Indigblaus überzugehen. Das Dioxindol thut dies nun zwar leicht, z. B. beim Kochen seiner Lösung in Glycerin, aber das Product ist Laurent's Indin (Knop), das übrigens von dem beschriebenen Purpurin verschieden ist. — Das Indol haben Verff. in derselben Weise wie aus der Nitrozimmtsäure *(C.-Bl. 1870. 42)* aus dem Dinotronaphtalin erhalten, aber nur in Spuren. Da dem Isatin der Sauerstoff so leicht durch Phosphor entzogen wird, so ist er in ihm in einer lockeren, vielleicht dem Chinin ähnlichen Form enthalten und das Isatin ist also nicht das Anhydrid der Benzolamidooxalsäure (Kekulé, *C.-Bl. 1870. 516)*. — Verff. machen noch auf die Beziehungen des Indols zum Pyrrol aufmerksam. Die Formel des Indols ist nach der Thatsache construirt, dass es eine Metaverbindung ist und dieser nach V. Meyer unzweifelhaft die Stellung 1,2 zukommt. Die Formel des Pyrrols stimmt mit seinem Verhalten gegen Kalium überein, durch welches nach Lubavin leicht ein H ersetzt wird; auch lassen sich damit die sauerstoffhaltigen Derivate der Brenzschleimsäure leicht in Einklang bringen, wenn man NH durch Θ ersetzt:



Indol — Pyrool — Tetraphenol — Brenzschleimsäure

(Ber. ch. G. III. 514.) — **A. Naumann** u. **E. Vogt** haben sich überzeugt, dass der *Chlorcyanwasserstoff*, $2\,CyCl, CyH$, *nicht existirt.* Die durch Einleiten von Chlor in wässrige Blausäure von 0° sich oben ausscheidenden Flüssigkeitsschichten gaben nach dem Waschen mit eiskaltem Wasser, Trocknen und Destilliren über Chlorcalcium Producte von verschiedenem Chlorgehalte, je nachdem mit mehr oder weniger Wasser gewaschen worden war. Die Dampfdichtebestimmung eines in seinem Chlorgehalte (45,4 p. C.) dem Chlorcyanwasserstoff (47,3 p. C.) nahestehenden Products erwies diese Annahme vollends; dieselbe wurde bei so niederen Temperaturen im Hofmann'schen Apparate ausgeführt, bei denen der Chlorcyanwasserstoff unter gewöhnlichem Drucke in flüssiger Form besteht, und ergab bei 0° 1,65, bei 12° 1,66, bei 16° 1,64, bei 100° 1,67; eine Mischung von CyCl u. CyH von 45,4 p. C. Cl verlangt 1,67, eine Mischung von 2 CyCl u. 1 CyH 1,73, die Verbindung 2 CyCl.CyH dagegen 5,18. Auch das flüssige Chlorcyan ergab für Temperaturen bis 0° herab der Formel CyCl entsprechende Dampfdichten. Für die Formel 2 CyCl.CyH spricht anscheinend die verhältnissmässig schnelle Umwandlung der Substanz zu festem Chlorcyan, Cy_3Cl_3; aber auch das flüssige Chlorcyan hatte sich in Berührung mit trocknem Chlor über Nacht in einen weissen Körper verwandelt. — Festes Chlorcyan zersetzt sich in Berührung mit salzsäurehaltigen wässrigen Flüssigkeiten allmälig zu Kohlensäure u. Salmiak. *(Ber. ch. Ges. III. 523.)*

A. Houzeau zieht aus seinen Beobachtungen über *Ozonbildung* unter dem Einfluss des Funkens des Ruhmkorff'schen Apparats folgende Schlüsse. Es bildet sich mehr Ozon bei wechselnder als bei abgesperrter Luft, mehr am negativen als positiven Pol; das Ozon nimmt nur bis zu einem gewissen Punkte mit der Dauer des Elektrisirens zu, es nimmt zu mit der elektrischen Intensität, ab mit dem Abstand der Elektroden und ist verschieden mit der Länge und der Oberfläche der Elektroden. Unter gleichen Umständen bildet sich mehr Ozon bei Benutzung der Wirkung zweier Elektroden. Ozon bildet sich auch, wenn die metallischen Elektroden in ihrer ganzen Länge von einem dünnen Glasrohre umgeben sind, mag dieses an den Enden offen oder geschlossen sein, jedoch weniger, als wenn die Luft freien Zutritt zu den nicht isolirten Elektroden hat. Sind die Elektroden isolirt und abgesperrt, so entspricht die Menge des gebildeten Ozons gleichfalls der Länge und der Oberfläche der metallischen Elektroden. Das Ozon nimmt beträchtlich zu mit dem Sinken der Temperatur. Sauerstoff giebt 8—10mal so viel Ozon als atmosphärische Luft. Das in Luft erzeugte Ozon ist von kleinen Mengen von Stickstoffoxyden begleitet, während das aus Sauerstoff gebildete rein ist. Auf Grund dieser Erfahrungen hat Vf. einen Ozoniseur construirt, der viel mehr Ozon liefert, als man nach einer anderen Methode bisher erhalten hat. *(C. r. LXX. 1286.)* — **Rabuteau** beschreibt eine Methode zur einfachen und schnellen *Bestimmung der Ammoniaksalze.* Er bereitete sich eine Chlornatronlösung durch Mischen einer Lösung von 200 Grm. kohlensaurem Natron und 100 Grm. Chlorkalk in 1 Liter Wasser; sie enthält ausser Chlornatron noch kohlensaures Natron und Natronhydrat und zersetzt in der Wärme durch das Chlor des unterchlorigsauren Salzes das Ammoniak unter Stickstoffentwickelung in dem Maasse, als es durch das Natronhydrat in Freiheit gesetzt wird. Vf. bringt in eine 200 C.-C. fassende Flasche 20—40 C.-C. der hinlänglich verdünnten Lösung des Ammoniaksalzes, füllt mit der Chlornatronlösung auf, erwärmt und sammelt den Stickstoff in einem graduirten Rohre. Man darf nur wenig Ammoniaksalz anwenden, um die Zersetzung vollständig zu machen. Berücksichtigt man beim Messen des Stickstoffs Dampfspannung, Druck und Temperatur, so lassen sich nach dieser Methode die Ammoniaksalze mit bemerkenswerther Genauigkeit bestimmen. *(C. r. LXX. 1356.)* [Diese Methode hat W. Knop bereits vor 10 Jahren angegeben und die ersten Mittheilungen über dieselbe *C.-Bl. 1860. 244*, die letzten *C.-Bl. 1870. 294.* gemacht.] — **A. Scheurer-Kestner** hat in der *rohen Soda* ausser den Sauerstoffverbindungen des Schwefels selensaures Natron und Sulphocyannatrium aufgefunden; sättigt man eine Lösung der Rohsoda mit Kohlensäure, so fällt $Si_3Al_2\Theta_{12} + 6H_2\Theta$. Ueberhitzte Soda enthält auch Schwefelnatrium. Die *Verluste bei der Sodafabrication* erklären sich nicht aus der Verflüchtigung von Natrium, eine solche findet nach Beobachtungen von **Usiglio** u. Vf. nicht statt; im Producte ist ebensoviel Natrium enthalten, wie im Rohmaterial; nur etwas Kochsalz kann sich bei zu starkem Erhitzen verflüchtigen. Der Verlust wird vielmehr bedingt durch die Sodarückstände, welche neben löslichen auch viel unlösliche Natronsalze enthalten; dieser Verlust kann gegen 5 p. C. betragen. *(C. r. LXX. 1352.)* — **A. Bauer** hat eine *Verbindung des Bleies mit Platin*, $Pt + Pb$, untersucht. *(Wien. Anz. 1870. 136.)* — **P. Schützenberger** giebt neue Untersuchungen über das *Platin.* Die vom Vf. *(C.-Bl. 1870. 387.)* beschriebenen Verbindungen des Platinchlorür mit Kohlenoxyd, $C\Theta PtCl_2$ u. $C_2\Theta_2PtCl_2$, können als die Chlorüre zweier zweiatomiger Radicale $C\Theta,Pt$ u. $\begin{matrix}C\Theta\\C\Theta\end{matrix}\!>\!Pt$ betrachtet werden. In trocknem Ammoniak färben sich beide Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur an der Oberfläche heller; wirkt das Ammoniak beim Schmelzpunkte der Verbindungen ein, so bildet sich Salmiak und Platin wird frei. Sättigt man eine Lösung von Carbonyl-Chloroplatinit, $C\Theta PtCl_2$, in Kohlenstoffchlorid mit trocknem Ammoniak, so entfärbt sich die Lösung und es fallen hellgelbe Flocken von salzsaurem *Platoso-Carbonyl-Diamin*, $N_2H_4\,(PtC\Theta)\,Cl_2H_2$; das Dicarbonyl-Chloro-Platinit giebt unter

denselben Umständen salzsaures *Platoso-Dicarbonyl-Diamin*, $N_2H_4(PtC_2O_2).Cl_2H_2$. In der Wärme schmelzen diese Verbindungen und zersetzen sich in Salmiak, Stickstoff, Wasserstoff, eine flüchtige stechend riechende Flüssigkeit, welche beim Behandeln mit Wasser eine flüchtige, Silber- u. Quecksilbersalze reducirende Säure (Ameisensäure?) liefert und daher vielleicht *Chlorformyl*, $COH.Cl$, ist. Die Menge dieses ist nur gering und manchmal tritt statt desselben nur Kohlenoxyd und Salzsäure auf, was von der Art des Erhitzens abhängt. Wasser zerlegt das salzsaure Platoso-Carbonyl-Diamin in Platinmohr, Salmiak und Kohlensäure. Behandelt man das Carbonyl-Chloro-Platinit bei 95° mit trocknem Aethylen, so wird dieses absorbirt, das Product schmilzt zu einer gelben Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten, wahrscheinlich zu *Aethylen-Carbonyl-Chloroplatinit*, $C_2H_4.CO.Pt.Cl_2$, Dicarbonyl-Chloroplatinit, in welchem CO durch C_2H_4 ersetzt ist. Ueber 95° entwickelt die Verbindung Salzsäure und es hinterbleibt ein dunkles, in Wasser unlösliches, von demselben nicht zersetztes Product, $COPtO_2H_3Cl$, in welchem das einatomige Pt durch CO und durch C_2H_3Cl (Chloräthylen) gesättigt ist. — Das *Phosphorchlorür*, PCl_3, *verbindet sich* leicht *mit dem Platinchlorür*, $PtCl_2$; vertreibt man das überschüssige Phosphorchlorör durch einen Strom trockner Luft und trocknet bei 250°, so bleibt ein röthlich gelber, schwer flüchtiger, an der Luft nicht rauchender, aber leicht zerfliessender Körper, $PCl_3.PtCl_2$, der bei 200° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmilzt und sich in der Wärme in Phosphorchlorür löst, aus welchem er beim Erkalten in gelben Körnern krystallisirt. Man erhält dieselbe Verbindung durch Erwärmen gleicher Moleküle Platin und Phosphorchlorid, ohne Entwicklung von Phosphorchlorür; ferner in der Kälte bei Einwirkung von Phosphorchlorür auf Platoso-Carbonyl-Chlorür, unter Kohlenoxydentwicklung. Die von E. Baudrimont fast unter denselben Bedingungen erhaltene Verbindung $PCl_5.PtCl_2$ raucht stark an der Luft und enthält blos 26 p. C. Pt, während die nicht rauchende Verbindung 49 p. C. gegeben hat. Die Verbindung von Baudrimont zersetzt sich mit Wasser in Phosphorsäure, Salzsäure und Platinchlorid. Die Verbindung PCl_3PtCl_2 löst sich zwar auch in Wasser mit gelber Farbe und unter Salzsäurenentwicklung, man kann aber aus der Lösung mit salpetersaurem Silber nur $^3/_5$ des Chlors fällen und die gelbe Färbung der Lösung rührt nicht von Platinchlorid, sondern von einer Säure $P(HO)_3.PtCl_2$ her. Auch hat Baudrimont bei der Behandlung des Platins mit Phosphorchlorid die Entwicklung von Phosphorchlorür wahrgenommen. *(C. r. LXX. 1287.)* — ***Wunder, G.**, Bildung von Krystallen in der Soda- und Boraxperle. *(J. pr. Ch. [2] I. 452.)*

F. König hat das *Pflanzenwachs* nicht blos im Getreidestroh, sondern auch im Wiesen- und Kleeheu, sowie im Erbsenstroh gefunden. Die Substanz wurde mit Aether erschöpft, die Lösung mit Kohle entfärbt und der Abdampfungsrückstand in heissem Alkohol gelöst, aus welchem sich das Wachs in grossen Flocken oder perlglänzenden Schuppen absetzte. Diese wurden mit kaltem Alkohol gewaschen und wieder in Aether gelöst. Wiesen- u. Kleeheu enthält 1,0 — 1,3 p. C. Fett und 0,4 — 0,6 p. C. Wachs, Roggen- und Haferstroh 0,5 Fett und ebensoviel Wachs, Erbsenstroh fast nur Wachs. Der in kaltem Alkohol lösliche Theil enthielt 76,18 — 79,29 p. C. C und 11,23 — 13,01 p. C. H, kam also in seiner Zusammensetzung der der Fette nahe. Der in kaltem Alkohol unlösliche Theil gab 80,17 — 83.54 p. C. C und 12,46 — 14,24 H. Das Wachs wird von den Pflanzenfressern nicht verdaut, wohl aber das Fett. Vf. vermuthet, dass neben dem gewöhnlichen Wachs noch ein kohlen- und wasserstoffreicherer Körper, vielleicht ein Kohlenwasserstoff oder dergleichen vorkommt. *(Ber. ch. Ges. III. 566.)* — ***A. Dupré**, Ueber den normalen *Zuckergehalt des Weines* und über das angebliche *Verschwinden der in den Weintrauben enthaltenen Säuren* während des Reifens. *(Polyt. J. CXCVI. 540.)* — **Morache** *(C. r. LXX. 1259.)* u. **J. Gaube** *(a. a. O. 1417.)* Anwendung des Kreosots im Typhus. — **C. Peyrani** hat Untersuchungen über den *Einfluss des Sympathicus auf die Harnsecretion* angestellt. Reizt man den nicht durchschnittenen Nerven (am Halse), so nimmt die Ausscheidung des Harns und des Harnstoffes zu, stärker wenn man mit unterbrochenem als mit continuirlichem Strome reizt. Nach Durchschneidung der Nerven sinken Harn und Harnstoff auf ein Minimum; reizt man das peripherische Ende, so fällt Harn und Harnstoff unter die Norm, aber nicht so tief, als wenn der Nerv nicht gereizt ward. *(C. r. LXX. 1300.)* — **Ch. Schloesing** hat die Wahrnehmung gemacht, dass beim Schlämmen eines durch Waschen von seinen löslichen Salzen befreiten Bodens in destillirtem Wasser die Flüssigkeit wochenlang trübe bleibt, sich aber klärt auf Zusatz von Spuren von Kalk- oder Magnesiasalzen; die *Klärung des trüben Wassers* wird sofort bewirkt durch 0,001 CaCl, in einigen Minuten durch 0,0002, durch weniger Salz später; salpetersaurer Kalk, schwefelsaurer, doppeltkohlensaurer Kalk und Kalkhydrat wirken ebenso, die Magnesiasalze verhalten sich wie die Kalksalze, von Kalisalzen braucht man etwa 5mal soviel, von Natronsalzen noch mehr als von den Kalksalzen. Die suspendirte Substanz bildet Flocken und fällt zu Boden; die Schnelligkeit der Klärung hängt von der Menge des zugesetzten Salzes und nicht von dem Grade der Trübung ab. Der Niederschlag lässt sich leicht abfiltriren, während er sonst das Filter verstopft; nach dem Auswaschen lässt sich der Niederschlag wieder in Wasser suspendiren. Vf. zieht hieraus mehrere Schlüsse auf die Beschaffenheit des Bodens und für die Klärung der Wässer. *(C. r. LXX.*

1345.) [Derselbe Gegenstand ist in gleicher Weise und mit gleichem Resultate schon von W. Knop behandelt worden; vgl. dessen *Lehrb. d. Agricultur-Ch. I. 304 u. 442.)* — **H. Tarry** berichtet über *Staubregen (vgl. C.-Bl. 1870. 357.)* Am 23. März 1869 in Sicilien gefallener Regen war trüb und wurde nur nach 2—3maligem Filtriren klar. Nach Silvestre hatte er eine Dichte von 1001,2 und enthielt im Liter 998,872 Grm. Wasser, 0,910 Thon 0,289 Kalksand, 0,252 Eisenoxydhydrat, 0,216 Kochsalz, 0,121 Kieselsäure, 0,540 stickstoffhaltige organische Substanz *(C. r. LXX. 1369.)*. — **A. Kerpely**, über Hüttenanlagen (Schluss). *(Berg- u. Hüttenm. Z. XXIX. 218).* — **v. Bouhy**, über die *Bleigewinnung* im Flammenofen zu Engis in Belgien (Theorie, Ofenbeschreibung, Beschaffenheit des Bleiglanzes, Brennmaterial, Schmelzgang der Arbeit während eines 24stündigen regelmässigen Ganges, Ende der Campagne, Resultat und Producte, Arbeitslohn, Dauer der Campagne, Analyse, Baukosten für den Ofen) *(Ann. des Mines [XVI] XVII, 2e Livr.).* — **L. Gruner**, Untersuchung des Heaton'schen Processes. *(B.- u. Hüttenm. Z. XXIX. 199, 220.)* — **Hasenöhrl** hält die Verhältnisse der Königshütte in Oberschlesien in hohem Grade für den *Bessemerprocess* geeignet (passendes Erz, billiges Roheisen, Spiegeleisen aus Ungarn, feuerfeste Materialien in unmittelbarer Nachbarschaft, gute Brennmaterialien etc. *(Berg- u. Hüttenm. Z. XXIX. 223.)* — **Literarische Notizen** über Stabeisenerzeugung aus dem Jahre 1869. (Fortsetzung.) *(Berg- u. Hüttenm. Z. XXIX. 218.)* — **C. A. Jacobson**, Darstellung von Drahteisen *(Berg- u. Hüttenm Z. XXIX. 204. 221.)* — **Granddidier** und **Rue**, Verfahren zum *Entschwefeln der zur Eisengewinnung bestimmten Koks.* Nach demselben werden die Koks unter einem Luftstrome unter $2^1/_2$ Atmosphären Druck auf 250—300° erhitzt, wobei die Kohle selbst nicht in Brand geräth, aber das Schwefeleisen durch den Sauerstoff der comprimirten Luft vollständig oxydirt wird; er geht theilweise in schweflige Säure, theilweise in Schwefelsäure über; letztere verbindet sich erst mit dem Eisenoxyd und dann mit der Thonerde und geht nicht in das Roheisen über. *(Le génie industr. 1870. 190.)* — **Franz Weselsky**, Geschichte des im Jahre 1864 erfolgten *Wasserdurchbruchs* im Einigkeitsschacht der k. k. östr. Grubenabtheilung zu Joachimsthal und die Wiedergewältigung der durch denselben ersäuften Baue. *(Oestr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. XVIII. 185.)* — * **M. Reimann**, die amorphe Kieselsäure als Fixirungsmittel für Farbstoffe. *(Polyt. J. CXCVI. 530.)* — * **Carl Bischof**, Verfahren zur pyrometrischen Werthbestimmung kieselreicher Materialien. *(Polyt. J. CXCVI. 525.)* — **H. Grothe**, das Papier und seine Rohmaterialien. *(Polyt. J. XCXVI. 553.)* — **Otto Krieg**, Notizen über eine neue Holzstofffabrication *(Polyt. J. CXCVI. 571.)* — **Colette**, Maschinen zur Gewinnung des Runkelrübensaftes. *(Mech. Mag. 1870. 134; Polyt. J. CXCVI. 578.)* — * **J. Apjohn**, Neue Methode zur Analyse von Zucker und Syrupen. *(Trans. roy. Irish Soc. XXIV; Polyt. J. CXCVI. 533.)* — **A. Belohubek**, Ueber die Erzeugung von Reisbier *(Baír. Bierbrauer 1870. No. 4; Polyt. Centralblatt 1870. 921.)*

Ueber die Derivate einer Isocaprinreihe,

von

A. Borodin.

Verf. hat den Alkohol, $C_{10}H_{22}O$, näher untersucht, welchen er (*C.-Bl. 1865. 275.*) bei der Einwirkung von Natrium auf Valeraldehyd erhielt und ihn als primären, oder vom Caprinalkohol verschiedenen Alkohol erkannt. Er nennt ihn *Isocaprinalkohol.* Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (3 Thl. Alkohol, 3 Thl. Chromat, 4 Schwefelsäure und 90 Wasser) verharzt ein Theil, um so mehr, je stärker die oxydirende Lösung ist. Das Harz ist schwarz, fest und brüchig. Nach mehrstündigem Sieden am Rückflusskühler destillirt ein Oel über, das leichter als Wasser ist und sich zum Theil in Kali oder Natron löst. Das darin unlösliche leicht bewegliche Oel wird bei starkem Schütteln mit zweifach schwefligsaurem Natrium plötzlich dickflüssig, vergrössert sein Volumen beträchtlich, bleibt aber durchsichtig und krystallisirt nicht; die Verbindung wird durch Wasser zersetzt. Das in Alkalien unlösliche Oel wurde über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Es ist leicht beweglich, farblos, von starkem aromatischen Geruche und brennendem Geschmacke, in Wasser fast unlöslich, in jedem Verhältnisse löslich in

Alkohol und in ätherischen Flüssigkeiten. Dichte bei 0° 0,82783, Siedep. (corr.) 169° bei 747,5 Mmtr., bei —37° noch flüssig; vollkommen neutral, an der Luft unveränderlich und überhaupt sehr beständig; verbindet sich in reinem Zustande nicht mit zweifach schwefligsaurem Natrium. Dieses Oel ist der *Aldehyd*, $C_{10}H_{20}O$ (gef. 75,66 und 76,97 C, 12,93—13,21 H; ber. 76,9 C und 12,8 H). Schmelzendes Kalihydrat oder Chromsäurelösung verwandelt ihn in die *Säure* $C_{10}H_{20}O_2$, welche den in Alkalien löslichen Theil des Rohproducts ausmacht. Man kocht von der alkalischen Lösung den Rest Aldehyd weg, zersetzt mit Salzsäure, wäscht die rohe bräunliche Säure mit Wasser, und destillirt sie mit Wasser, wobei sie farblos übergeht, versetzt mit Barytwasser, wäscht von dem ölförmigen Salze die Barytsalze niedrigerer Säuren vorsichtig mit Wasser weg oder fällt das Barytsalz aus der alkoholischen Lösung fractionirt mit Wasser. Auch kann man das Cadmium- oder Calciumsalz aus Alkohol umkrystallisiren. Man scheidet die Säure mit Salzsäure ab, wäscht mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt vorsichtig. Die Säure ist ein farbloses, etwas dickflüssiges Oel von sehr unangenehm brennend-ranzigem Geschmacke und schwachem, an höhere Fettsäuren erinnerndem Geruche und nimmt bei unvorsichtiger Destillation einen etwas brenzlichen Geruch an, destillirt aber bei Vorsicht unzersetzt. Siedep. (corr.) 241,5° bei 751 Mmtr., Dichte bei 0° 0,90956. Wird in der Kälte dickflüssig, ist aber bei —37° noch nicht fest; löst sich fast gar nicht in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse. Sie ist sehr beständig, löst sich in Alkalien in jedem Verhältnisse unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und bildet mit Basen wohl charakterisirte *Salze*. Das Kalium- und Natriumsalz wurden erhalten durch Sättigen der Säure mit überschüssigem doppeltkohlensauren Alkali, der Abdampfungsrückstand wurde mit starkem Alkohol ausgezogen u. die Lösung verdunstet; das *Ammoniumsalz*, erhalten durch Lösen der Säure in wässrigem Ammoniak, ist sehr löslich und giebt beim Abdampfen fortwährend Ammoniak ab. — Das *Kaliumsalz*, K $(C_{10}H_{19}O_2)$ (gef. in dem bei 165—175° getrockneten Salz 18,86 p. c. K, ber. 18,61), bildet eine amorphe, gummiartige, farblose, äusserst zerfliessliche Masse, löst sich auch leicht in Alkohol und sogar in Aether. Concentrirte wässrige Lösungen werden durch Wasser getrübt, wobei sich das neutrale Salz in saures Salz und Alkali zu zersetzen scheint; löst sich nur wenig in Mineralsalzlösungen und wird von denselben aus den wässrigen Lösungen ölförmig abgeschieden. Bei 340—360° fängt es an sich zu bräunen, schmilzt aber erst weit über 400°; hält beim Erhitzen hartnäckig Wasser zurück. — Das *Natriumsalz*, Na $(C_{10}H_{19}O_2)$ (gef. in dem bei 165—170° getrockneten Salze 11,84 p. c. Na, ber. 11,85), ist dem Kaliumsalze sehr ähnlich, schmilzt schon bei 320—350° und wird durch Hitze leichter zersetzt. — Die Salze der übrigen Metalle wurden durch Zersetzung des Natriumsalzes mit den entsprechenden Mineralsalzen in wässriger Lösung erhalten. — Das *Calciumsalz*, Ca $(C_{10}H_{19}O_2)_2$ (gef. in dem bei 150—170° getrockneten Salze 10,71 p. c. Ca, ber. 10,47), weisser Niederschlag, schmilzt nicht in siedendem Wasser, löst sich nur wenig in siedendem Wasser, fast gar nicht in Aether, leicht in Alkohol; krystallisirt aus Weingeist in schönen weissen, seideglänzenden Nadeln; widersteht einer Temperatur von 170°, ohne zu schmelzen. — Das *Strontiumsalz* ist ein dem Calciumsalze ähnlicher, in kochendem Wasser nicht schmelzender, in sehr viel Wasser löslicher Niederschlag. — Das *Bariumsalz* fällt beim Sättigen der Säure mit Barytwasser als dickes schweres Oel, löst sich leicht in Alkohol und in Aether, sehr schwer in Wasser, wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser wieder ölförmig niedergeschlagen; beim Versetzen einer verdünnten Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbarium bildet es zuweilen kleine undeutliche Nadeln, der grösste Theil aber ein Oel. Das mit Wasser gewaschene u. getrocknete Salz nimmt allmälig eine weiche wachsartige Consistenz an. Schmilzt beim Kochen mit Wasser und bleibt lange Zeit flüssig. — *Magnesiumsalze* geben mit dem Natriumsalze keinen Niederschlag. — Das *Zinksalz* bildet einen weissen, zusammenbackenden, pflasterartigen Niederschlag, der in kochendem Wasser zu einem weichen Klumpen zusammenfliesst und von Wasser nicht benetzt wird; löst sich sehr leicht in Aether, bedeutend schwerer in Alkohol; wird aus Weingeist durch Wasser flockig niedergeschlagen. — Das *Manganoxydulsalz* ist dem Zinksalze sehr ähnlich, löst sich äusserst leicht in Aether; die ätherische Lösung bräunt sich an der Luft. — Das *Eisenoxydulsalz* ist dem Zinksalz ähnlich, bräunt sich an der Luft, löst sich mit brauner Farbe sehr leicht in Aether. — Das *Eisenoxydsalz* ist ein pulverförmiger ockerfarbiger Niederschlag. — Das *Chromoxydsalz* ist ein schmutziggrüner pulverförmiger Niederschlag. — Das *Aluminiumsalz*, ein weisser, zu einer Pflastermasse zusammenbackender Niederschlag, quillt in Aether zu einer Gallerte auf und wird nur allmälig, aber vollständig gelöst; die Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen amorphen Gummi; wird von Alkohol sehr wenig gelöst. — Das *Kobaltsalz* ist violet, pflasterartig, in Wasser unlöslich. — Das *Nickelsalz* ist ein grünlicher zusammenbackender Niederschlag, schmilzt in kochendem Wasser, ohne sich zu lösen, löst sich sehr leicht in Aether mit grüner Farbe. — Das *Kupfersalz* ist grün, pflasterartig, schmilzt in kochendem Wasser, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und sehr leicht in Aether; die ätherische Lösung hinterlässt das Salz amorph. — Das *Cadmiumsalz*, Cd $(C_{10}H_{19}O_2)_2$ (nach dem Trocknen bei 150° gef. 24,15, ber. 24,66 p. c. Cd), weisser,

in siedendem Wasser zusammenbackender Niederschlag, löst sich nicht in Wasser, ausserordentlich leicht in Aether, weniger in Alkohol, kann aus der alkoholischen Lösung sehr leicht in schönen Nadeln erhalten werden, schmilzt bei 155°. — Das *Quecksilberoxydulsalz* ist ein weisser, in heissem Wasser schmelzender Niederschlag. — *Quecksilberoxydsalz.* Sublimatlösung wird durch das Natriumsalz milchig getrübt, das organische Salz fällt in ölförmigen Tropfen und erstarrt zu einer in kochendem Wasser leicht schmelzbaren Pflastermasse; löslich in Alkohol, noch löslicher in Aether. — Das *Bleisalz* ist pflasterartig, in kochendem Wasser unveränderlich, löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol und in Aether; scheidet sich aus der alkoholischen Lösung zuweilen in krystallinischen Flocken aus. — Das *Silbersalz*, Ag ($\Theta_{10}H_{19}\Theta_2$) (gef. in dem bei 105° getrockneten Salze 37,94 und 38,05 p. c. Ag, ber. 38,70), ein weisser käsiger Niederschlag, der in trocknem Zustande von Wasser nicht benetzt wird, in kaltem Wasser und Alkohol äusserst wenig löslich, in heissem etwas mehr, scheidet sich aus heiss gesättigter Lösung in Flocken ab, schmilzt nicht in kochendem Wasser, fängt an sich bei 140° zu zersetzen, ohne zu schmelzen, schmilzt auf dem Platinbleche unter Schwärzung, und hinterlässt beim Verbrennen reines Silber.

Vf. geht nicht auf weitläufige Speculationen über die Constitution der Isocaprinverbindungen ein, hebt aber hervor, dass die Kohlenstoffgruppe durch Condensation von zwei Amylgruppen entstanden ist, so dass sich die neue Reihe möglicher Weise als amylirte Amylreihe betrachten lässt, der Isocaprinalkohol ($\Theta_{10}H_{21}$) HΘ demnach als amylirter Amylalkohol, $\Theta_5H_{10}[\Theta_5H_{11}]H\Theta$, der Isocaprinaldehyd als amylirter Valeraldehyd und die Isocaprinsäure als amylirte Baldriansäure. (*Bull. Pétersb. XIV. 535.*)

Ueber die der Pikrinsäure und dem Dinitrophenol entsprechenden Haloidverbindungen und einige Derivate derselben;

von

Dr. C. Clemm.

Im Allgemeinen sind die Haloidsubstitutionsproducte des Benzols weit beständiger als die entsprechenden Verbindungen der Fettreihe. Umsetzungen, wie zwischen Chloräthyl und Schwefelcyankalium (zu Schwefelcyanäthyl und Chlorkalium), oder zwischen Jodäthyl und Aethyloxydkali (zu Aethyläther und Jodkalium), gelingen mit den entsprechenden Chlor- oder Jodderivaten des Phenols nicht. Ebensowenig können, wie sich Verf. überzeugte, Phenyläther resp. Schwefelcyanphenyl durch Einwirkung von Phenyloxydkali resp. Schwefelcyankalium auf Phenylschwefelsäure erhalten werden. Dagegen ergab ein anderer Versuch, dass Natriumäthylsulphür und Chlorcyan nach der Gleichung

$$2.\left.\begin{matrix}Na\\ \Theta_6H_5\end{matrix}\right\} S + \begin{matrix}Cl\\ \Theta N\end{matrix} = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ \Theta_6H_5\end{matrix}\right\} S_2 + \left.\begin{matrix}Na\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\ \Theta N\end{matrix}\right\}$$

glatt aufeinander reagiren, also das von Vogt entdeckte Phenyldisulphid geben (vergl. die analoge Reaction zwischen Quecksilberäthysulphür und Jodcyan, Henry, *Centralbl. 1870, 1*).

Hieraus sowie aus einer Reihe bekannter Reactionen anderer aromatischer Verbindungen ergiebt sich, dass wahre aromatische Substitutionsproducte des doppelten Austausches fähig sind; sie nähern sich in ihrem Verhalten den analogen Verbindungen der fetten Reihe um so mehr, je mehr elektronegative Atome oder Atomgruppen in ihr angehäuft sind und je stärker die negative Polarität der letzteren ausgesprochen ist. Das von Pisani durch Behandlung von Pikrinsäure mit Phosphorpentachlorid erhaltene *Pikrylchlorür* (Trinitrochlorbenzol), $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_3Cl$, giebt einen Beleg hierzu. Die Verbindung benutzte der Verf. als Ausgangspunkt, um zu anderen einfacheren Substitutionsproducten zu gelangen.

1. *Trinitrorchlorbenzol* (Pikrylchlorür) wurde nach Pisani's Methode durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikrinsäure dargestellt. Am besten gelingt die Bereitung, wenn man nicht mehr wie 100 Gr. trockne Pikrinsäure in einer geräumigen tubulirten Retorte mit einem sehr grossen Ueberschusse von Phosphorpentachlorid innig mischt. Die Retorte bekommt einen Vorstoss mit sehr weiter Oeffnung und aufrechtem Kühler. Man erwärmt ganz gelinde, bis das Gemenge sich mit röthlicher Farbe zu verflüssigen beginnt, und entfernt die Lampe. Die Reaction vollendet sich dann sehr stürmisch. Nach Verlauf derselben erwärmt man noch eine Zeit gelind, kehrt dann den Kühler um, destillirt den grössten Theil des gebildeten Phosphoroxy-

chlorids ab und wäscht den Rückstand mit Wasser. Bald erstarrt das Product zu einer harten, festen Masse, die man pulvert, mit Aether wäscht, dann in Alkohol löst, mit Thierkohle kocht und krystallisiren lässt. Die noch gelbgefärbten Nadeln werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol (oder aus Ligroin) unter Zusatz von etwas Thierkohle fast vollständig farblos erhalten. Aus der Mutterlauge von der ersten Krystallisation erhält man durch wiederholte Krystallisation noch weitere Mengen ziemlich reiner Substanz, zuletzt noch ansehnliche Mengen unveränderter Pikrinsäure. Das Chlortrinitrobenzol ist leicht in heissem Chloroform, heissem Benzol und heissem Alkohol, weniger leicht in heissem Aether und heissem Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwierig in heissem Ligroin löslich, krystallisirt aus allen Medien in farblosen, atlasglänzenden Nadeln, die an der Luft matt und fettglänzend werden und sich kaum gelblich färben. Vollständig geruchlos, Schmelzpunkt 83°, bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt flüchtig, bei raschem Erhitzen auf Platinblech ohne Detonation lebhaft abbrennend mit grün gesäumter, stark russender Flamme. Schmilzt beim Kochen mit Wasser, löst sich darin ein wenig, scheidet sich beim Erkalten in später krystallinisch erstarrenden Oeltröpfchen unverändert wieder aus, zersetzt sich selbst bei längerem Kochen mit Wasser oder in einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd *nicht*, wie Pisani angiebt, in Salzsäure und Pikrinsäure. (Pisani hat ohne Zweifel kein reines Trinitrochlorbenzol in Händen gehabt, sondern wahrscheinlich nur ein Gemisch desselben mit sehr viel unzersetzter Pikrinsäure.) Giebt durch Kochen mit überschüssigem kohlensauren Natron pikrinsaures Natron; mit concentrirter alkoholischer Natronlauge erhitzt es sich und giebt beim Erkalten funkelnde, scharlachrothe Krystalle (eine Verbindung des pikrinsauren Natrons mit freiem Natron), welche bei überschüssiger Alkalilauge beständig sind und sich im Wasser mit gleicher Farbe lösen, in blossem Wasser gelöst dagegen eine gelbe Lösung von pikrinsaurem Natron geben. Die Analyse ergab 29,24 Ɵ, 1,20 H; 29,21 Ɵ, 1,11 H; 17,85 N, 14,42 und 14,35 Cl (ber. nach $ƟH_2(NƟ_2)_3Cl$, 29,09 Ɵ, 0,81 H, 16,97 N, 14,33 Cl). Die Entstehung dieser Verbindung aus dem Phosphoroxychlorid erfolgt nach der Gleichung: $Ɵ_6H_2(NƟ_2)_3ƟH + PCl_5 = Ɵ_6H_2(NƟ_2)_3Cl + PƟCl_3 + HCl$.

Trinitranilin (Pikramid, Pisani), $Ɵ_6H_2(NƟ_2)_3H_2N$, entsteht nach Pisani aus dem Chlordinitrobenzol durch Behandlung desselben mit kohlensaurem Ammoniak und wie Verf. gefunden hat, auch durch Erhitzen des ersteren mit concentrirtem wässrigen Ammoniak. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig (statt wie nach Pisani aus Alkohol) erhält man es rein. Endlich erhält man es auch unmittelbar, wenn man eine concentrirte alkoholische Lösung von Trinitrochlorbenzol mit Ammoniakgas sättigt und dann erkalten lässt. Die Reaction ist:

$$Ɵ_6H_2(NƟ_2)_3Cl + 2N\{HHH = N\{Ɵ_6H_2(NƟ_2)_3,HH + NH_4Cl.$$

Lange, geriefte Nadeln, im durchfallenden Lichte orangegelb, im reflectirten mit schön violettem Schein und Perlmutterglanz. Unter dem Mikroskope erweisen sich diese Nadeln als aus schiefen Pyramiden gebildet, welche parallel der Basis miteinander verwachsen sind. Schmelzpunkt 179—180; sehr wenig löslich in Aether, bedeutend mehr in siedendem Alkohol und Chloroform, daraus wie aus Eisessig krystallisirend, äusserst wenig löslich in siedendem Wasser; entwickelt mit concentrirter Kalilauge gekocht Ammoniak und giebt eine tiefrothe Lösung; verflüchtigt sich beim Erwärmen unzersetzt; brennt auf Platinblech ohne Detonation mit russender Flamme; Reaction nicht basisch, scheint vielmehr schwachsaure Eigenschaften zu besitzen; in wässrigen Schwefelammonium löst es sich beim Erwärmen mit tiefrother Farbe unter Abscheidung von Schwefel; beim Erkalten krystallisiren daraus feine rothe Nadeln (deren Untersuchung sich der Verf. vorbehält).

Trinitrodiphenylamin, $Ɵ_6H_5,Ɵ_6H_2(NƟ_2)_3,HN$ (gef. 47,33Ɵ, 2,79H; ber. 47,37Ɵ, 2,63H). Entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Trinitrochlorbenzol. Die Reaction ist heftig, das Gemisch erhitzt sich und erstarrt zu einer dunkelgefärbten Masse, welche man zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Salzsäure auskocht, mit Wasser wäscht, bei 90° trocknet und aus Chloroform mehrmals umkrystallisirt. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwer löslich in siedendem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether. Aus letzterem krystallisirt es in glänzenden, gelben, federfahnenähnlichen Gebilden, aus den übrigen Medien in prachtvollen funkelnden, im reflectirten Lichte scharlachrothen, im durchfallenden Lichte röthlichgelben Prismen, die gepulvert orangegelb erscheinen. Siedendes Wasser löst sehr wenig mit gelber Farbe. Säuren erhöhen die Löslichkeit nicht; in wässriger Natronlauge löst es sich leicht mit tiefrother Farbe und wird durch Säuren unverändert gefällt. Schmelzpunkt 175°; bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt flüchtig; detonirt bei starkem Erhitzen auf Platinblech. Die Entstehung ist:

$$Ɵ_2H_6(NƟ_2)_3Cl + 2N\{Ɵ_6H_5,HH = N\{Ɵ_6H_5,Ɵ_6H_2(NƟ_2)_3,H + Ɵ_6H_5,NH_2,HCl.$$

Ein Versuch, durch Einwirkung von Aethylanilin auf Chlordinitrobenzol ein dreifach nitrirtes Aethyldiphenylamin zu erhalten, gab kein entscheidendes Resultat. Man erhielt eine schwarzbraune Masse, welche sich nicht genügend reinigen liess und auch durch Behandlung mit Salpetersäure (um

vielleicht die eine in der Verbindung enthaltene noch intacte Phenylgruppe zu nitriren und dadurch ein besser charakterisirtes Product zu erhalten) nur ein gelbes zähes Harz gab. — Auch die Erwartung, aus Trinitrochlorbenzol durch Phenolnatrium ein Trinitroderivat des noch kaum bekannten Phenyläthers: $\left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$ zu erhalten, misslang; das Phenolnatrium wurde vielmehr unter dem Einflusse des Trinitrochlorbenzols zu Phenol und Aetznatron regenerirt und letzteres gab mit dem Pikrylchlorür pikrinsaures Natron.

Endlich wurde auch mit Rhodankalium keine glatte Umsetzung erzielt. Der Verf. hatte vermuthet, auf diesem Wege das Trinitrosulphocyanphenyl $C_6H_2(NO_2)_3,SCN$ oder vielleicht das mit diesem isomere Trinitrophenylsenföl $\left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\CS\end{matrix}\right\}N$ zu erhalten, welches dann unter Aufnahme der Elemente des Alkohols in dreifach nitrirtes halbgeschwefeltes Phenylurethan (A. W. Hofmann, *Centralbl. 1869. 254.*) übergehen würde. Doch geschah nichts von diesem; es entstand vielmehr ein Körper, dessen Zusammensetzung weder mit dem Trinitrophenylurethan noch dem Sulphocyanphenyl übereinstimmte (gef. im Mittel: 33,68 C, 2,78 H, 18,55 N, 6,93 S; ber. für Trinitrophenylurethan 34,18 C, 2,53 H, 17,72 N, 10,13 S; für Sulphocyanphenyl: 31,11 C, 0,74 H, 20,74 N, 11,85 S). Flache, hellgelbe, glänzende Prismen, im Lichte und im Vacuum rasch dunkel werdend; chlorfrei. Schmilzt bei 147—148° unter beginnender Zersetzung, verpufft auf Platinblech, leicht löslich in heissem Chloroform und Benzol, schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff; unlöslich in siedendem Wasser, mit dunkelrother Farbe löslich in wässriger Kalilauge, wie es scheint, unter Zersetzung. Eine genauere Untersuchung dieses Körpers behält sich der Verf. vor.

2. *Dinitrochlorbenzol* wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dinitrophenol erhalten. Letzteres bereitete der Verf. nach dem von Kolbe aufgefundenen und von Gauhe *(C.-B. 1869. 399)* beschriebenen Verfahren, doch mit der geringen Modification, dass er zu einer Operation je 100 Grm. Phenol verwandte und die rohe Säure, um sie sicher von jeder Beimengung von Pikrinsäure zu befreien, zunächst in das Kalisalz verwandelte, dieses durch Umkrystallisiren reinigte und dann durch Salzsäure wieder zersetzte. Das Dinitrochlorphenol wurde dann mit dem doppelten Gewichte Phosphorpentachlorid in einer Retorte mit weitem Vorstosse und Rückflusskühler gemiseht, anfangs gelinde erwärmt, dann bis zur Beendigung der heftigen Reaction sich selbst überlassen, wieder zum gelinden Sieden erhitzt, das Phosphoroxychlorür abdestillirt, mit Wasser gewaschen, durch verdünnte Sodalösung von noch unzersetzter Dinitrophenylsäure befreit, im Wasserbade getrocknet, in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Thierkohle gekocht. Die nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes zurückbleibende grösstentheils krystallinische Masse wurde von einer braunen Beimengung durch Ausbreiten auf Gypsplatten befreit, wiederholt mit Thierkohle behandelt und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Das so dargestellte Dinitrochlorbenzol ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich, krystallisirt in ausgezeichnet schönen, wohl ausgebildeten Prismen, vollständig geruchlos; in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich, sich beim Erkalten in bald wieder krystallinisch werdenden Oeltröpfchen abscheidend. Schmelzpunkt 48—49°; bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt flüchtig, auf Platinblech bei raschem Erhitzen ohne Detonation lebhaft abbrennend; giebt mit 2 Mol. Kalihydrat erwärmt Dinitrophenolkalium, welches in schönen gelben Nadeln krystallisirt und durch Salzsäure zersetzt wird, wobei sich das Dinitrophenol beim Erkalten der Lösung in den charakteristischen, fast weissen, farrenkrautartigen Blättchen abscheidet, welche, wie auch Körner angiebt, bei 113—114° schmelzen. Mit alkoholischer Natronlauge tritt ebenfalls Zersetzung ein. Die Analyse ergab: 35,51 C, 1,80 H, 17,85 Cl; 35,54 C, 1,81 H, 17,62 Cl; 17,76 Cl; ber. 35,55 C, 1,48 H, 17,53 Cl.

Dinitranilin, $C_6H_3(NO_2)_2.H_2N$ (gef. 38,96 C, 2,98 H; ber. 39,34 C, 2,73 H). Entsteht durch Einwirken von Ammoniak auf Dinitrochlorbenzol. Man schmilzt letzteres mit überschüssigem concentrirten alkoholischen Ammoniak in ein Glasrohr ein und erhitzt 4—5 Stunden auf 100—120° Nach dem Erkalten zeigen sich hübsche gelbe Prismen der Verbindung, welche mit fast farblosen Salmiakkrystallen durchsetzt sind. Die Reaction ist also folgende: $C_6H_3(NO_2)_2.Cl + 2NH_3 = N\{C_6H_3(NO_2)_2HH + NH_4Cl$.

Durch Umkrystallisation aus Eisessig erhält man glänzende, hellgelbe, kurze u. dicke Prismen mit schiefen Endflächen und schönem violetten Reflexe. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Chloroform, nur wenig löslich in Aether; sehr wenig löslich in kochendem Wasser, etwas mehr und mit dunkelrother Farbe in siedender Natronlauge; aus letzterer Lösung scheidet es sich beim Erkalten in kleinen hellgelben Flöckchen unverändert und fast vollständig wieder aus. Hierdurch unterscheidet es sich von dem Trinitranilin, welches sich einer starken Base gegenüber wie eine schwache Säure verhält (s. o.). In kochender Salzsäure etwas leichter löslich als in Wasser; daraus beim Erkalten unverändert in langen, fein gerieften Nadeln krystallisirend, die aus kleinen, zahlreichen, kurzen Prismen gebildet sind. Schmelzpunkt 175°,

bei 170° erstarrend; verflüchtigt sich, vorsichtig erwärmt, unzersetzt, verbrennt auf Platinblech lebhaft ohne Detonation. — Das von Gottlieb durch Kochen von Citracondinitranil mit Sodalösung erhaltene Dinitranilin schmilzt nach dessen Angaben bei 185°, scheint daher mit dem hier beschriebenen Dinitranilin nicht identisch, sondern nur isomer zu sein.

3. *Dinitrobrombenzol*, direct aus Benzol dargestellt, lässt sich in gleicher Weise wie das unter 2) beschriebene aus Dinitrophenol erhaltene Dinitrochlorbenzol durch Behandlung mit Kalihydrat resp. Ammoniak in Dinitrophenol resp. Dinitranilin überführen. Reines, nach Kekulé aus Benzol und Brom dargestelltes Monobrombenzol wurde durch Erwärmen mit einem Gemische von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure in Dinitrobrombenzol (bei 72° siedend) umgewandelt. Davon wurden 5 Grm. in wenig heissem Alkohol gelöst und mit etwas mehr als 2 Aeq. Kalihydrat in concentrirter wässriger Lösung versetzt; zur Mässigung der Reaction wurde Anfangs abgekühlt, dann wieder erwärmt. Man erhielt ein in schönen goldgelben Nadeln krystallisirendes Kalisalz, welches, durch überschüssige Salzsäure zersetzt, das Dinitrophenol in gelblich weissen krystallinischen Flocken abschied; diese, aus Weingeist umkrystallisirt, schmolzen bei 113—114°. — Die Darstellung des Dinitranilin aus dem Bromdinitrobenzol gelang auf dieselbe Weise, welche oben für das Chlordinitrobenzol angegeben ist.

(Der Verf. hat das Chlordinitrobenzol auch durch Erhitzen von Monochlorbenzol, welches er aus Phenol und Phosphorpentachlorid erhalten hatte, mit einem Gemische von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure dargestellt. Dies ist schon früher von Jungfleisch erhalten und beschrieben worden *(Ann. Chim. Phys. [4]. XV. 231)*, welcher als Schmelzpunkt desselben mit dem Verf. 50° angiebt. Das oben beschriebene aus Dinitrophenol dargestellte Chlordinitrobenzol schmilzt bei 48—49°; gleichwohl glaubt der Verf. auf Grund der sonstigen Uebereinstimmungen beide Körper für identisch halten zu müssen. Da nun Jungfleisch (a. a. O.) nachgewiesen, dass man das gleiche Dinitrochlorbenzol erhält, einerlei ob man aus Phenol oder aus Benzol dargestelltes Monochlorbenzol nitrirt, so kann man behaupten, dass bei Einführung von zwei Nitrogruppen in Monobrombenzol, in Monochlorbenzol und in Phenol jene in diesen drei Verbindungen relativ dieselben Wasserstoffatome substituiren.)

Dinitrodiphenylamin, $N\{C_6H_3(NO_2)_2 . C_6H_5H$ (gef. 55,04 C, 3, 93 H; ber. 55,59 C, 3,47 H), erhält man durch Erwärmen von Dinitrobrombenzol mit überschüssigem Anilin nach dem Erkalten in Form eines Krystallbreies, welcher, mit Salzsäure übergossen, in eine feste Masse übergeht; diese wird zerrieben, wiederholt mit Salzsäure ausgekocht, mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und dann mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt. Lange, dünne, lebhaft glänzende, scharlachrothe Nadeln, gepulvert, ziegelroth; in Chloroform leicht, in heissem Alkohol und Aether ziemlich leicht, in siedendem Wasser kaum, in kochender Natronlauge mit schön rother Farbe löslich, aus letzterer Lösung sich beim Erkalten wieder vollständig abscheidend. (Demnach unterscheidet es sich von dem dreifach nitrirten Diphenylamin ebenso wie das zweifach nitrirte von dem dreifach nitrirten Anilin.) Schmelzpunkt 153°, bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt flüchtig; bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech ohne Detonation verbrennend.

Nachdem A. W. Hofmann unter den Zersetzungsproducten des Anilinblaus Diphenylamin aufgefunden *(C.-Bl. 1864. 1092)* und dasselbe durch Erhitzen mit Benzylchlorür in Benzyldiphenylamin übergeführt hatte, erhielt er durch Behandlung des letzteren mit starker rauchender Salpetersäure einen dunkelgelben krystallinischen Körper, welcher sich in Natron mit prächtig carmoisinrother Farbe löste und beim Kochen mit mehr Wasser in Nitrobenzoësäure und einen Körper von der Zusammensetzung des *Dinitrodiphenylamins* zerfiel. Dieser, in rothen Nadeln mit bläulich metallischem Scheine krystallisirend, könnte wohl mit dem Dinitrodiphenylamin des Verfassers identisch sein. Indess hält es letzterer für wahrscheinlicher, dass ihm, wie auch schon Hofmann angenommen, die Formel $N\{C_6H_4(NO_2)]_2H$ zukommt, beide Körper also nur isomer sind.

Rhodankalium scheint im offenen Gefässe auf Chlordinitrobenzol nicht einzuwirken (vielleicht im zugeschmolzenen Rohre). — Zinn und Salzsäure giebt als Reductionsproduct eine schön krystallisirende Base, wahrscheinlich *einfach gechlortes Phenyldiamin*, deren Chlorplatindoppelsalz in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und in feinen goldgelben Nadeln krystallisirt.

Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind: 1. Das Chloratom im Trinitrochlorbenzol wird bei Behandlung des letzteren mit Alkalien, Ammoniak, Anilin und Rhodankalium leicht durch die Atomgruppen OH, NH_2 und $N\{C_6H_5.H$, ersetzt. 2. Weniger leicht gelingt die gleiche Substitution beim Dinitrochlorbenzol; es scheint daher (namentlich wenn man erwägt, dass im Monochlorbenzol das Chlor mit ausserordentlicher Festigkeit gebunden ist) die leichte Vertretbarkeit wesentlich durch die Zahl der elektronegativen Nitrogruppen bedingt zu sein. 3. Trinitrochlorbenzol zersetzt sich *nicht* (wie Pisani angiebt) beim Kochen mit Wasser in Salzsäure und Pikrinsäure. 4. Bei Einführung von 2 Nitrogruppen in Monobrombenzol, Monochlorbenzol und Phenol werden in allen drei Körpern relativ die nämlichen Wasserstoffatome substituirt. (*J. pr. Chemie* [2]. *I. 145.*)

Eigenschaften der Jodsäure,

von

Alph. Ditte.

1) *Anhydrid.* Weisses, in Wasser lösliches, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen unlösliches Pulver, Dichte 4,487 (bei 0°), Ausdehnungscoëfficient 0,000066 (zwischen 0° und 51°), mit sehr energischem Oxydationsvermögen. Wasserstoff wirkt bei gewöhnlichem Drucke selbst bei 300° nicht ein; bei 200° in einer zugeschmolzenen Röhre ungefähr bei 1,9 Atmosphären entsteht Wasser und Jod, während Wasserstoff verschwindet; dasselbe tritt bei gewöhnlichem Drucke unter Vermittelung von Platinmohr ein. Kohlenoxyd wirkt in der Kälte nicht ein; wenn man aber die Jodsäure an einer Stelle mit der Lampe erhitzt, so beginnt die Reduction unter Entwickelung von Kohlensäure und freiem Jod und die dabei entwickelte Wärme reicht bei nicht allzu langsamem Gasstrome hin, die Reaction zu vollenden. Schweflige Säure wird von gelind erwärmter Jodsäure unter Entstehung von Schwefelsäureanhydrid oxydirt; die hierbei nicht angegriffene Jodsäure wird citronengelb und hält in diesem Zustande etwas Jod und Schwefelsäure zurück; sie wird indess in einem geschlossenen Gefässe wieder weiss, während das eingeschlossene Jod auskrystallisirt. Die Zusammensetzung der Masse variirt mit der Temperatur und stimmt nicht mit der von Kämmerer gegebenen Formel $5JO_5, SO_3$ (*C.-Bl. 1861. 431*) überein, und wenn man den Gasstrom lange genug unterhält, so erhält man nur Jod und wasserfreie Schwefelsäure. Schwefelwasserstoff wirkt sehr energisch und nicht selten unter Lichtentwickelung auf das Anhydrid. Es entsteht Jodwasserstoff, Wasser, Jod und Schwefel. Chlorwasserstoff zersetzt das Anhydrid gleichfalls heftig: man erhält Wasser und Jodtrichlorid; wenn die Jodsäure im Ueberschusse vorhanden ist, so hält sie das Wasser zurück und das Chlorjod condensirt sich in orangefarbenen Krystallen in den kälteren Theilen des Apparates. Trocknes Ammoniakgas endlich wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber sehr heftig nach gelindem Erwärmen: es entsteht Wasser, Stickstoff und Jod.

2) *Hydrat.* Das erste Hydrat der Jodsäure ist ein fester, farbloser, durchscheinender Körper, dessen Krystalle schon früher von Rammelsberg (*Poggend. Ann. XC. 12.*), Schabus (*Jahresber. 1854. 300.*) und Marignac (*Jahresber. 1856. 296.*) beschrieben worden sind. Dieselben leiten sich von einem geraden rhombischen Prisma ab. Man hat zwei Hydrate: $JO_5, {}^1/_3HO$ und JO_5, HO beschrieben; Verf. hat indess durch Bestimmung der Spannung des Wasserdampfes, welcher aus dem Jodsäurehydrat bei einer bestimmten Temperatur entwickelt wird, gefunden, dass, wie gross auch die Menge des Anhydrids sein möge, welche man dem ersten Hydrat zumischt, die Spannung des Wasserdampfes bei einer bestimmten Temperatur immer dieselbe ist; diese Spannung ist sonach unabhängig von der Menge des Anhydrids und sie ist übrigens dieselbe, wie bei Anwendung von blossem Hydrat; daher existirt ein Hydrat mit ${}^1/_3HO$ nicht, sondern nur JO_5,HO. Dieses hat bei 0° eine Dichte von 4,629; Ausdehnungscoëfficient 0,000237 (zwischen 0° und 51°); sehr leicht löslich in Wasser ohne wahrnehmbare Veränderung der Temperatur und damit eine klare schwere Flüssigkeit gebend, welche bei 104° (760 Millimeter) siedet und bei 12,5° eine Dichte von 2,842 hat. Die meisten Metalloide zersetzen die wässerige Lösung, indem sie Jod frei machen und sich oxydiren. Ein Stück Phosphor wird darin sofort an der Oberfläche braun, die Flüssigkeit erwärmt sich, der Phosphor schmilzt, bald entweichen Joddämpfe, der Phosphor verschwindet gänzlich und in der erkalteten Flüssigkeit finden sich Krystalle von Jod und Phosphorsäure in Lösung. Auch eine verdünnte Lösung wird von Phosphor zersetzt unter Entstehung von Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure. Rother Phosphor wirkt ebenfalls und schon in der Kälte auf concentrirte Lösung unter Entwickelung von Joddämpfen und Bildung von Phosphorsäure. Arsenpulver bringt augenblicklich eine beträchtliche Temperaturerhöhung hervor, Joddämpfe entweichen, das Arsen geht vollständig in Arsensäure über; diese Reaction tritt auch schon in sehr verdünnter Lösung ein. Ist das Arsen in grösseren Stücken, so beginnt sie erst bei 30° und ein Theil des Arsens geht in arsenige Säure über. (Verfasser hat auf Grund der Reaction des Phosphors die Verbrennungswärme des Jods bestimmt. *C.-Bl. 1870. 321.*) Kohle wirkt nicht auf das concentrirte siedende Hydrat ein, aber im geschlossenen Rohre wird Kohlenpulver vollständig oxydirt. Die einzelnen Kohlensorten verhalten sich hierbei folgendermaassen: reine Holzkohle geht bei 160° ganz in Kohlensäure über, Jod wird frei; Zuckerkohle verschwindet zwischen 175° und 180°, giebt ebenfalls Kohlensäure und freies Jod; ebenso verhält sich geglühter

Lampenruss; Retortenkohle giebt bei 180° Kohlensäure, Jod und Spuren einer weissen, in Alkohol unlöslichen Substanz; gewöhnliche Kokes desgl; die weisse Substanz ist um so beträchtlicher, je unreiner die Kohle, und rührt dies von der Einwirkung der Jodsäure auf die Aschenbestandtheile her; sie besteht aus Jodsäure, Thonerde, Kalk, etwas Magnesia, Kieselsäure und Eisenoxyd; Steinkohle giebt bei 180° Kohlensäure und Jod; die Flüssigkeit bleibt braun; Anthracit wird erst bei 21 ° gelöst, ebenfalls unter Entwickelung von Kohlensäure; reiner Graphit wird erst bei 224° und nur langsam angegriffen, giebt Kohlensäure und Jod; Diamant endlich widersteht selbst bei 260° vollkommen; amorphes Bor zersetzt die Jodsäure bei etwa 40°, giebt Borsäure und Jod; krystallisirtes Bor verschwindet vollständig bei 200°, giebt ebenfalls Borsäure und Jod; amorphes Silicium wird schwer und erst bei 250° angegriffen, giebt Kieselsäure und Jod; krystallisirtes Silicium wirkt noch langsamer. Auch Kohlenwasserstoffe werden oxydirt; Acetylen in der Kälte nicht, aber bei 220° entsteht Kohlensäure und etwas Essigsäure; letztere geht übrigens unter dem Einflusse der überschüssigen Jodsäure in Kohlensäure über; Benzol wird bei 100° nicht angegriffen, bei 220° entsteht Kohlensäure und Wasser. *(Compt. rend. LXX. 621; Bull. soc. Chim.* [2] *XIII. 318.)*

Kleine Mittheilungen.

Gehaltsprüfung des Glycerins durch das specif. Gewicht, von A. Metz. Bei dem zunehmenden Verbrauch von Glycerin zur Wein- und Bierbereitung ist es wünschenswerth, eine rasche Controle für den Werth des Glycerins zu haben. Der Verf. hat demzufolge das spec. Gewicht verschiedener Mischungen von reinem Glycerin und Wasser bestimmt, was auch von Fabian bereits im Jahre 1860 und von H. Schweikert *(C.-Bl. 1870. 224.)* geschehen ist. Folgendes sind die Resultate, verglichen mit denen von Metz (geltend für 14° R.).

Spec. Gewicht nach Fabian	Spec. Gewicht nach Metz	Procente Glycerin	In 1 Liter finden sich wasserfr. Glycerin
—	1,261	100	1,2612
1,232	1,232	90	1,1088
1,220	1,206	80	0,9648
1,179	1,179	70	0,8255
1,159	1,153	60	0,6918
1,127	1,125	50	0,5625
1,005	1,099	40	0,4396
1,075	1,073	30	0,3219
1,051	1,048	20	0,2096
1,024	1,024	10	0,1024

(Bair. Bierbrauer 1870. Nr. 1 und 2.)

Ueber Rosolsäure als Indicator bei der Pettenkofer'schen Kohlensäure-Bestimmung, von E. Schulze und M. Märcker. Von F. Schulze in *Rostock (Landwirthschaftl. Versuchs-Stationen. XII. 1. 1869)* ist als Indicator bei der Pettenkofer'schen Kohlensäure-Bestimmung, anstatt der älteren „Tupfmethode auf Curcumapapier", Curcumatinctur empfohlen, welche direct dem mittels Oxalsäure zu titrirenden Barytwasser zugesetzt werden soll. Nach Gottlieb *(C.-Bl. 1869. 749)* ist zu demselben Zwecke eine Lakmustinctur zu verwenden, bei deren Bereitung Lakmus durch vorheriges Digeriren mit 85 p. c. Weingeist von einem verunreinigenden violetten Farbstoffe zu befreien ist.

Wir benutzen in gleicher Weise schon seit längerer Zeit die *Rosolsäure*, eine Substanz, welche versuchsweise von Dr. K. Kubel als Indicator zur Titration der bei der Stickstoff-Bestimmung vorgeschlagenen Schwefelsäure in Anwendung gebracht ist.

Wir stellen die Rosolsäure durch Erhitzen von Phenol ($1^1/_2$ Th.) mit Oxalsäure (1 Th.) und concentrirter Schwefelsäure (1 Th.) auf 140—150° nach Kolbe's Vorschrift dar. Bei Anwendung von wasserhellem Phenol ist die erhaltene Rosolsäure nach dem Waschen mit Wasser ohne weitere Reinigung zu benutzen. Dieselbe wird in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Kalilauge vorsichtig neutralisirt. Bei der Titration werden dem Barytwasser wenige Tropfen dieser Tinctur zugesetzt. Die purpurrothe, höchst intensive Farbe des Bariumsalzes der Rosolsäure wird durch den geringsten Säureüberschuss in ein schwaches Gelb verwandelt.

Wir haben Rosolsäure, Curcuma und Lakmus einer vergleichenden Prüfung unterworfen und gefunden, dass alle drei Reagentien für den genannten Zweck eine hinreichende Empfindlichkeit besitzen ziehen aber die Anwendung der Rosolsäure vor, weil diese Substanz an Empfindlichkeit

Curcuma und namentlich Lakmus noch zu übertreffen scheint und sich, besonders vor der Curcuma, durch die Lebhaftigkeit der Farbenreaction auszeichnet.

Von der Anwendung der Rosolsäure bei der Titration von Stickstoff-Bestimmungen sind wir zurückgekommen, da in den zuweilen gefärbten Flüssigkeiten die Deutlichkeit der Reaction getrübt wird. *(Landwirthschaftl. Versuchs-Station Weende-Göttingen.)*

Ueber Rhizinin; von Emil Werner. Um das von Tuson entdeckte Rhizinin *(C.-Bl. 1864. 965)* genauer zu studiren, stellte es der Verf. nach dem vom Entdecker bekannt gemachten Verfahren in grösseren Mengen dar. Er erhielt es in Form von weissen Krystallen, die sich unter dem Mikroskope als vierseitige Prismen darstellten, in wässriger Lösung nicht auf Lakmus reagirten, salzig bitter schmeckten, sich in Wasser und schwachem Weingeist leicht, in 90procentigem schwer, in Aether und Benzol gar nicht und in concentrirter Schwefelsäure ohne Bräunung lösten. Weder heisse noch kalte Salpetersäure entwickelte damit rothe Dämpfe; Chlorwasserstoffsäure löste die Krystalle ohne Veränderung der Farbe und Platinchlorid gab mit dieser Lösung keinen Niederschlag; beim Abdampfen jedoch entstanden deutliche Oktaëder, Tetraëder und deren Combinationen. Die reinen Krystalle erwiesen sich als frei von Stickstoff. Dies steht in Widerspruch mit den Angaben von Tuson, welcher berichtet, dass das Rhizinin mit Kalkhydrat Ammoniak entwickelt. Verf. wiederholte die Probe mit unreiner Substanz und bekam allerdings die Stickstoffreaction. Demnach scheint es, dass auch Tuson mit nicht völlig gereinigter Substanz operirt hat. Da indess die übrigen Eigenschaften mit den Angaben Tuson's übereinstimmen, so hält es der Verf. für ausgemacht, dass er dieselbe Substanz wie Tuson in Händen gehabt. Diese ist nun nicht, wie Tuson angiebt, ein Alkaloid, sie hinterlässt vielmehr auf Platinblech einen unverbrennlichen Rückstand, welcher wesentlich aus Magnesia besteht. Aus den Analysen berechnet der Verf. die Formel $C_{11}H_{22}O_{16}Mg_2$ (gef im Mittel: 28,39 C, 6,90 H, 10,39 Mg; ber. 28,20 C, 6,83 H, 10,25 Mg). Verliert bei 100° $6H_2O$. *(Pharm. Zeitschr. f. Russl. IX. 33.)*

Ueber chromsaure Salze; von C. Frese. *Silbersalz.* Durch Zusammengiessen der Lösungen von K_2CrO_4 und $AgNO_3$ entsteht stets das normale Salz Ag_2CrO_4; ebenso durch Kochen einer concentrirten Lösung von K_2CrO_4 mit Ag_2O. Ein basisches Salz konnte nicht dargestellt werden; dagegen entsteht das Dichromat durch Mischen der Lösungen von $K_2Cr_2O_7$ und $AgNO_3$. — *Quecksilbersalz.* Es existirt nur ein normales Oxydulchromat von der Formel $HgCrO_4$, welches entsteht, wenn man Quecksilberoxydulnitrat mit Kaliumdichromat fällt. Das Salz, welches man durch Fällen einer überschüssigen Lösung von HgN_2O_6 mit K_2CrO_4 erhält, verliert beim Auswaschen leicht Chrom. Demnach meint der Verf., dass das von Gmelin *(Handb. III. 573)* beschriebene $^3/_4$ chromsaure Quecksilberoxydul ursprünglich nur normales Chromat war, welches beim Waschen Zersetzung erfahren hatte. — Das normale Quecksilberoxydchromat erhält man bekanntlich durch Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit einer Chromsäurelösung in dunkelrothen Krystallen; diese zerfallen durch Wasser in freie Chromsäure und drittelchromsaures Quecksilberoxyd, das einzige basische Salz, welches zu existiren scheint. — *Kupfersalz.* Widersprechend den Angaben von Kopp und Döge, konnte Verf. keine grünen Krystalle des Kupferchromats erhalten, sondern nur eine braune Lösung, die im Exsiccator nur warzige, an der Luft zerfliessliche Massen liefert. Von basischen Salzen wurde immer nur das drittelchromsaure Kupfer, $Cu_3CrO_6 + 2aq$, erhalten, nie andere Niederschläge von grüner Farbe, wie sie in den Lehrbüchern beschrieben sind *(Pogg. Ann. CXL. 76.)*

Technische Notizen.

Bleiausfuhr aus Spanien. Die spanische Regierung hat die Ausfuhr von Bleiglanz, Blei- und Silberglätte beschränkt und stellt den Silbergehalt ausgeführter Erze unter Controle, Zollgebühr und event. Strafe. *(Preussisches Handelsarchiv.)*

Steinkohlen unterscheiden sich von anderen Erdkohlen dadurch, dass sie beim Trocknen (115°) Anfangs allmälig an Gewicht ab-, und dann bei weiterem Trocknen infolge einer Oxydation wieder zunehmen. *(Verh. d. k. k. geol. Reichsanst. 1869. Nr. 4.)*

Verfälschung des gebrannten und gemahlenen *Kaffees* mit Löwenzahnwurzel wird nach A. Vogel erkannt, indem man 2—3 Grm. Kaffee mit kaltem, destillirtem Wasser anrührt, 5 Minuten stehen lässt, auf ein Filter bringt, das Filtrat mit einigen Tropfen einer kalt gesättigten und mit gleichem Volumen Wasser verdünnten Lösung von Kupfervitriol zum Sieden erhitzt, wieder filtrirt, das Filtrat mit concentrirter Kalilauge im Ueberschuss bis zum Verschwinden des Niederschlags vermischt und kocht. War der Kaffee gefälscht, so wird die Flüssigkeit braun und setzt beim Erkalten rothes Kupferoxydul ab, wogegen bei reinem Kaffee die Flüssigkeit grün bleibt u. nur einzelne ungefärbte Flocken giebt. Es lassen sich auf diese Weise noch 2—3 p. C. Surrogat nachweisen. *(N. Rep. Pharm. XIX. 159.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 29. **Chemisches Central-Blatt.** 20. Juli 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

C. K. Akin nimmt die von Pfaundler *(C.-Bl. 1870. 353.)* und dann von Jamin *(a. a. O. 256.)* beschriebene *calorimetrische Methode*, die Methode der „elektrischen Erwärmung", für sich in Anspruch. Verf. hat 1865 im *Phil. Mag. (XXVII. 341.)* einen Apparat beschrieben, mit welchem man die spec. Wärme der Gase unter constantem Druck bestimmen kann; zum Erwärmen diente ein elektrischer Strom. Die Formeln und Correctionen sind ausführlich entwickelt. [Beobachtungen hat aber Verf. nicht angestellt.] *(C. r. LXX. 1403.)* — ***Jamin** *(C. r. LXXI. 23)* und ***H. Ste-Claire Deville** *(a. a. O. 30.)* Die Temperaturschwankungen, welche beim Mischen zweier Flüssigkeiten eintreten. — **Legrand** giebt in Bezug auf den Streit zwischen Jamin und Regnault *(C.-Bl. 1870. 321 u. 353.)* über die Bestimmung der latenten Wärme des Eises durch Lavoisier eine Notiz über die Art, wie Deluc seine *Thermometer* construirte. *(C. r. LXXI. 66.)* — **Amagat** folgert aus seinen Untersuchungen über die *Zusammendrückbarkeit und die Ausdehnung der Gase*, dass die Anziehung der Moleküle unter sich nicht hinreicht, um die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze zu erklären, und dass sich verschiedene Gase für dieselbe Temperatursteigerung dem Mariotte'schen Gesetze nähern, je höher ihr Siedepunkt liegt. *(C. r. LXXI. 67.)* — ***Buys Ballot**, Formel der Ausdehnung der Gase; der absolute Nullpunkt der Temperatur. *(L'Inst. XXXVIII. 207.)* — **Bourgoin, E.**, Elektrolyse der Salpetersäure. *(Bull. soc. ch. [2] XIII. 484; C.-Bl. 1870. 289.)* — ***H. Ste-Claire Deville**, Wirkung des Wassers auf das Eisen und des Wasserstoffs auf das Eisenoxyd; 3. Artikel. *(C. r. LXXI. 30.)* — ***J. N. Lockyer**, Ueber die letzte in den Vereinigten Staaten beobachtete Sonnenfinsterniss. *(C. r. LXX. 1390.)* — ***Bernaerts**, Constitution der Sonne. *(L'Inst. XXXVIII. 204.)* — **Wolf** und **Rayet**, Das Licht des Winnecke'schen Kometen. *(C. r. LXXI. 49.)* — **J. B. Schober** hat das Verhalten des officinellen *Eisenoxyduloxyds zu verdünnten Salzlösungen* untersucht und gefunden, dass es sich der Knochenkohle vergleichen lässt. Es absorbirt Metallsalze und giebt sie beim Waschen mit kaltem und heissem Wasser nicht wieder ab, z. B. salpetersaures Blei, Silber, Kupfer, Nickeloxydul, schwefelsaures Kupfer, Eisenoxydul, Zink (in Mengen von 0,05 Grm. gegen 10 Grm. Eisenoxydoxydul), Zinnchlorid; Sublimat wurde nicht absorbirt; von Thonerde und Chromalaun blos die Thonerde, von Brechweinstein blos das Antimon. Baryt-, Kalk- und Strontiansalze wurden schwer absorbirt, die Magnesia- und Alkalisalze nicht. *(N. Rep. Pharm. XIX. 345.)* — **J. Hoüel**, Ueber die Wahl der Winkeleinheit *(C. r. LXX. 1387.)*; mit Bemerkungen von **Yvon Villarceau.** *(a. a. O. 1390.)*

E. Linnemann hat das *Gährungsbutyljodür in die Aminbase des Trimethylcarbinols* und das *Gährungsbutylamin in Trimethylcarbinol* verwandelt. Die schwach gelbe pulverige Masse, welche man beim Behandeln des Gährungsjodbutyls mit cyansaurem Silber erhält, giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat nicht die Aminbase des ursprünglichen Alkohols, sondern fast ausschliesslich die etwa 22° niedriger siedende Aminbase des Trimethylcarbinols. Bei Zersetzung des salpetrigsauren Salzes dieser Basis sowie bei Zersetzung des sal-

petrigsauren Gährungsbutylamins tritt der Hauptsache nach Trimethylcarbinol auf. *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 361.)* — **de Clermont** und **Fontaine** liessen *Kohlenstoffoxychlorid auf Oktylwasserstoff* einwirken, um nach der Methode von HARNITZ-HARNITZKY die Säure $C_9H_{18}O_2$ zu erhalten. Der Oktylwasserstoff war erhalten worden durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das Oktyljodür (aus Ricinusöl), wurde durch Behandeln mit Salpetersäure und Rectificiren über Natrium gereinigt und siedete constant bei 125°. Von diesem wurden 5 Grm. mit 3 Grm. Phosgen erst 10 Stunden auf 140° und da keine Reaction stattgefunden hatte, noch 10 Stunden auf 180° erhitzt. Auch dabei hatte keine Reaction stattgefunden; es destillirte zuerst das Phosgen ab und dann das Oktylhydrür; bei der Verflüchtigung des letzteren stieg die Temperatur nicht über 125°. *(Bull. soc. chim. [2] XIII. 494.)*

L. Henry hat *Aetherderivate mehratomiger Alkohole und Säuren* dargestellt. *Aethylen-Dinitrin*, $C_2H_4(NO_3)_2$, erhält man durch Lösen von Glykol in rauchender Salpetersäure unter guter Abkühlung, wobei sich kein Gas entwickelt; auf Zusatz von conc. Schwefelsäure schwimmt das Glykoldinitrin als Oel auf. Man kann auch Glykol in ein stark abgekühltes Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure eintragen und die Flüssigkeit dann in viel Wasser giessen, wobei das Product als farbloses Oel zu Boden sinkt. Das Aethylendinitrin hat einen unangenehm süsslichen Geschmack, ist geruchlos, verbrennt unter einer Art Explosion mit sehr leuchtender Flamme und verhält sich gegen Jodwasserstoffsäure, Schwefelammonium, Kalihydrat etc. wie Nitroglycerin. Das *Chlornitroäthylen*, $C_2H_4.Cl.NO_3$, das man aus Glykolchlorhydrin wie das Glykoldinitrin erhält, ist ein dünnflüssigeres Oel, schwerer als Wasser, unlöslich in demselben und in seinen Eigenschaften dem Dichlormononitroglycerin *(C.-Bl. 1870. 291.)* ähnlich. Monacetäthylen giebt *Acetonitroäthylen*, $C_2H_4.C_2H_3O_2.NO_3$. *Nitromilchsäureäthyläther*, $C_3H_4O.C_2H_5O.NO_3$, lässt sich wie die beschriebenen Producte erhalten. Klare, farblose, bewegliche Flüssigkeit, vom Geruche des Salpeteräthers und von süssem, stechendem Geschmacke. Dichte bei 13° 1,1534, siedet unzersetzt bei 178°. Milchsäure giebt bei gleicher Behandlung *Nitromilchsäure*, $C_3H_4O.HO.NO_3$, ein dickes, sehr dichtes, farbloses Oel. *Nitroweinsäureäther*, $C_4H_2O_2.(C_2H_5O)_2.(NO_3)_2$, ist sehr dickflüssig, Dichte 1,2778, erstarrt nach einiger Zeit zu krystallinischen Nadeln, krystallisirt aus Alkohol oder Aether in Prismen oder Nadeln, schmilzt bei 45—46°. Der *Nitroäpfelsäureäther*, $C_4H_3O_2(C_2H_5O)_2.NO_3$, ist ein ziemlich dickflüssiges, farbloses Oel von schwachem, nicht süssem stechenden Geschmacke, erstarrt noch nicht bei —10°. Dichte bei 16° = 1,2024. Gegen Alkalien und Schwefelammonium verhalten sich diese Nitroverbindungen der drei Säuren wie die gewöhnlichen Salpeteräther; in der Hitze zersetzen sich die beiden letzteren unter Abgabe von salpetriger Säure. *(Ber. ch. Ges. III. 529.)* — **L. Henry**, Ueber das Tribromhydrin. *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 368; C.-Bl. 1870. 242.)* — **H. Hübner** und **Carl Müller** haben *Glycerinverbindungen und nach neuer Methode Allylalkohol* dargestellt. Beim Erhitzen von Glycerin mit überschüssigem Eisessig auf 250° wurde nicht, wie BERTHELOT angegeben hat, Triacetin, sondern bei 278—280° siedendes *Diacetin* erhalten; auch durch Erhitzen mit Chloracetyl konnte das Diacetin nicht in Triacetin übergeführt werden. — Bei der Darstellung von *Dichlorhydrin* nach BERTHELOT wurde etwa $^1/_3$ des Glycerins an Product erhalten. Das Dichlorhydrin siedete bei 174—180°; durch Fractioniren konnte kein Product von constantem Siedepunkte erhalten werden, doch gingen grössere Mengen Flüssigkeit bei 174—177 und bei 184—186° über; beide Antheile besassen aber die Zusammensetzung des Dichlorhydrins, so dass es scheint, als ob die beiden isomeren Chloride, $CH_2Cl.CHCl.CH_2OH$ und $CH_2Cl.CHOH.CH_2Cl$, entstanden seien. Vff. liessen zu gut gekühltem wasserfreien Aether, welcher blankes Natrium enthielt, Dichlorhydrin tropfen, wobei der Aether abdestillirte. Der feste Rückstand wurde vom Natrium abgesiebt und seine wässrige Lösung destillirt; auf Zusatz von Pottasche schied das Destillat eine ölige Schicht ab, welche den Siedepunkt (90—95°) und den Geruch des *Allylalkohols* besass. Der Alkohol wurde durch Phosphorbromür leicht in das bei 70—71° siedende, in Wasser unlösliche Allylbromür, C_3H_5Br, übergeführt; demselben konnte das Brom durch salpetersaures Silber schon in der Kälte entzogen werden. Auch der Wasserstoff scheint dem Dichlorhydrin das Chlor ohne Ersatz zu entziehen. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 343.)* — **H. v. Geyerfelt** erhielt aus *unterchloriger Säure und Allylchlorür* eine Substanz von der Zusammensetzung des Dichlorhydrins, $C_3H_6OCl_2$, aber vom Siedepunkte 180—183°, welche beim Behandeln mit Natriumamalgam Allylalkohol gab. B. TOLLENS *(C.-Bl. 1870. 5.)* erhielt mit dem Additionsproducte von Allylalkohol und Chlor dieselben Resultate, während das gewöhnliche Dichlorhydrin (Siedep. 174—176°) nach BUFF Isopropylalkohol giebt. Das Allylchlorür, C_3H_5Cl, wurde dargestellt durch 4—5 stündiges Erhitzen von chlorwasserstoffhaltigem Allylalkohol im Wasserbade; die obere Schicht geht bei 44—50° über und liefert das Chlorür, wenn man sie mit Wasser schüttelt und nochmals destillirt (gef. 47,02 C, 6,61 H, 46,44 Cl; ber. 47,06 C, 6,54 H, 46,40 Cl). Die Reaction zwischen Chlorwasserstoff und Allylalkohol findet auch bei gewöhnlicher Temperatur statt, aber langsamer. Das Chlorür wurde unter guter Abkühlung in wässrige unterchlorige Säure eingetragen, die Flüssigkeit nach dem Verschwinden des Geruches nach unterchloriger Säure mit Kaliumcarbonat gesättigt, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt.

Die Hauptmenge des Productes siedete bei 180—183° und gab 27,56 p. c. Ꞓ, 4,73 H, 54,70 Cl (ber. 27,92 Ꞓ, 4,66 H, 55,01 Cl); dickflüssiges Oel von schwach ätherischem Geruche, löslich in Aether und in viel Wasser, Dichte 1,355 bei 17,5°. Durch Behandeln der ätherischen wasserhaltigen Lösung wurde eine Flüssigkeit erhalten, die bei 70—97°, grösstentheils bei 88—93° überging, aus welcher durch fractionirte Destillation keine Flüssigkeit vom Siedepunkte des Isopropylalkohols erhalten werden konnte. Das Destillat roch dem Allylalkohol ähnlich und gab mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Akroleïn. *(Ann. Ch. Pharm., CLIV. 247.)*

W. Heintz hat *Kohlensäureäther des Glykolsäureäthers* dargestellt. Lässt man Chlorkohlenoxyd längere Zeit mit Glykolsäureäther in Berührung, so scheidet sich Glykolid aus, Wasser nimmt aus der Flüssigkeit Salzsäure und Glykolsäureäther auf, bei der Destillation des in Wasser unlöslichen Theiles geht bei 240° Chlorkohlensäureäther und Glykolsäureäther über, dann *Carbodiglykolsäureäther*, $Ꞓ_9H_{14}Ɵ_7 = ƟꞒ_2H_5.ꞒƟ.CH_2.Ɵ—ꞒƟ—Ɵ.ꞒH_2.ꞒƟ.ƟꞒ_2H_5$, den man durch fractionirte Destillation, wobei man das um 280° Uebergehende auffängt, annähernd rein erhält (gef. 45,68 p. c. Ꞓ und 6,32 H; ber. 46,15 Ꞓ und 5,98 H) Er bildet eine dickflüssige, gelbliche, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von nicht gerade angenehmem, etwas ätherischen Geruche und eigenthümlichem, schwach brennenden Geschmacke; löst sich sehr leicht in Alkohol und in Aether. Löst sich in verdünntem Kalkwasser Anfangs ohne Abscheidung von kohlensaurem Kalk, beim Erwärmen tritt aber sofort Trübung ein (kohlens. Kalk) oder, bei Anwendung von sehr wenig Kalk, Abscheidung von gasförmiger Kohlensäure; Chlor ist in der Flüssigkeit nicht nachweisbar, so dass die Kohlensäure nicht von Chlorkohlensäureäther abstammt, die vom kohlens. Kalk abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur glykolsauren Kalk. Barytwasser verhält sich gegen den Aether ebenso. Verdunstet man die Lösungen, ehe sie Kohlensäure abscheiden, im Vacuum, so bleiben Rückstände, die neben glykolsaurem Salze auch carbodiglykolsaures enthält. Die Bildung von Glykolid und Chlorkohlensäureäther neben dem Hauptproducte erklärt sich unter der Annahme, dass Chlorkohlensäure-Glykoläther, $Cl.ꞒƟ.Ꞓ_2H_2(Ꞓ_2H_5)Ɵ_3$, in Chlorkohlensäureäther, $Cl.ꞒƟ.ƟꞒ_2H_5$. und Glykolid, $Ꞓ_2H_2Ɵ_2$, zerfällt. — Chlorkohlensäureäther und Glykolsäureäther wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein; um sie zu verbinden, erhitzt man im geschlossenen Rohr so lange im Wasserbade, als sich noch Salzsäure entwickelt, wäscht dann mit Sodalösung und mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt. Bis 143° geht viel Flüssigkeit über, wesentlich ein Gemenge von Chlorkohlensäureäther und Kohlensäureäther, dem eine Substanz beigemengt ist, welche beim Erhitzen mit Wasser Glykolsäure liefert; die bei 143—180° übergehende Flüssigkeit enthält dieselben Substanzen; von 180—240 und 280° geht *Carboglykolsäureäther*, $Ꞓ_7H_{12}Ɵ_5 = ƟꞒ_2H_5.ꞒƟ—Ɵ.CH_2.ꞒƟ.ƟꞒ_2H_5$, über, der bei 235—250° rectificirt wird, während in der Retorte hauptsächlich Glykolid bleibt, von welchem bei 250—270° ein Theil mit Carboglykolsäureäther übergeht. Im Aether gef. 47,48 p. c. Ꞓ und 6,95 H, 47,59 Ꞓ und 6,94 H; ber. 47,73 Ꞓ und 6,82 H) Beim Erhitzen mit Kalkmilch giebt der Aether Alkohol, kohlensauren und glykolsauren Kalk. Er ist farblos, dünnflüssiger als der Carbodiglykolsäureäther, schwerer als Wasser, riecht schwach aber angenehm ätherisch, schmeckt unangenehm und etwas brennend, löst sich sehr leicht in Alkohol und in Aether. Beim Verdunsten seiner Lösung in Baryt- oder Kalkwasser im Vacuum bleiben glykolsäurehaltige Salze. *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 251.)* — ***C. Friedel** und **A. Ladenburg**, Ueber Silicopropionsäure. *(C. r. LXX. 1407;* vergl. *C.-Bl. 1870. 82.)*, mit Bemerkungen von **Dumas** *(C. r. LXX. 1412.)* und von **P. Thenard.** *(a. a. O.)* — **K. Knapp** giebt ein neues Verfahren zur *Bestimmung des Traubenzuckers* an, das sich auf die von Liebig gemachte Beobachtung gründet, dass Cyanquecksilber in alkalischer Lösung vollständig durch Traubenzucker reducirt wird. 4 Thle. Cyanquecksilber werden durch 1 Theil wasserfreien Traubenzucker reducirt. Die Titrirflüssigkeit enthält im Liter 10 Grm. reines trocknes Cyanquecksilber und 100 C.-C. Natronlauge von 1,145 Dichte. Man bringt 40 C.-C. (entsprechend 0,1 Grm. Zucker) derselben in einer Schale zum Sieden, lässt die etwa halbprocentige Zuckerlösung zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen durch die Dämpfe von Schwefelammonium nicht mehr gebräunt wird; die Bräunung tritt gegen das Ende nur am Rande auf. Lässt man einen Fleck, der die Reaction nicht mehr zeigt, eintrocknen, so wird er braun, weil in der Lösung noch eine Spur Traubenzucker und Cyanquecksilber bleibt, die nur durch einen Ueberschuss des einen oder des anderen entfernt wird. Der Genauigkeit der Probe thut diess keinen Eintrag, wenn man nur die Reaction des frischen Fleckes berücksichtigt. Man kann leicht auf 0,1 C.-C. titriren. Die Probe ist nicht schärfer, als die Fehling'sche, steht ihr aber auch nicht nach; sie lässt sich schneller ausführen, fremde Stoffe, wie manche Alkaloïde, sind ohne Einfluss auf die Reduction des Cyanquecksilbers und die Probelösung ist haltbar. *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 252.)* — ***A. Dupré**, Ueber Bestimmung dreier Arten von Zucker in Lösung. *(Polyt. J. CXCVI. 537.)*

Th. Anderson, Ueber die Producte der trocknen Destillation thierischer Materien. *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 270; C.-Bl. 1870. 10.)* — **Aug. Cahours** und **H. Gal** vervollständigen ihre Angaben über die *Abkömmlinge des Triäthylphosphins*. Die schon *(C.-Bl.*

1870. 323.) beschriebene gelbe Verbindung, $P(C_4H_5)_3PtCl$, schmilzt bei 150°, erleidet bei 250° noch keine Veränderung und besitzt bei 16° eine Dichte von 1,50. Erhält man eine alkoholische Lösung derselben in zugeschmolzenen Röhren mehrere Tage auf 100°, so setzt sie schöne glänzende Krystalle der isomeren weissen Verbindung ab; unter diesen Verhältnissen ist die Umwandlung vollständig. Die gelben Krystalle, die sich in reinem Wasser nicht lösen, lösen sich in siedendem, Triäthylphosphin enthaltenden Wasser; die farblose Lösung giebt bei schnellem Eindampfen farblose Prismen, die sofort nach ihrer Bildung analysirt die Zusammensetzung $[P(C_4H_5)_3]_2PtCl$, besassen, also den Reiset'schen Salze, $(NH_3)_2PtCl$ entsprachen, beim Liegen an der Luft aber mit der Zeit 1 Aeq. Triäthylphosphin abgaben und sich dabei in die weisse Modification, $P(C_4H_5)_3PtCl$, verwandelten; bei 100° erleiden sie, wie das Reiset'sche Salz, diese Umwandlung sehr schnell. Die Lösung des Salzes mit 2 Aeq. Triäthylphosphin fällt die Silbersalze (schwefelsaures, salpetersaures, essigsaures u. s. w), wobei die entsprechenden Salze entstehen. Beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd giebt sie eine stark alkalische Lösung, aus welcher beim Neutralisiren mit Salzsäure das ursprüngliche Salz wieder entsteht. Platinchlorid giebt mit der Lösung einen kastanienbraunen Niederschlag, der sich wenig in heissem Alkohol löst und sich beim Erkalten in hübschen braunen Krystallen abscheidet, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $[P(C_4H_5)_3]_2PtCl, PtCl_2$ besitzen (gef. 27,1 p. c. C, 5,6 H, 18,8 Cl; ber. 26,9 C, 5,5 H, 19,7 Cl). Goldsesquichlorid giebt mit dem Salze einen schön gelben krystallinischen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung $[P(C_4H_5)_3]_2PtCl, Au_2Cl_3$ hatte. — Das *Palladiumchlorid* verhält sich gegen Triäthylphosphin wie das Platinchlorür; es giebt unter ähnlichen Erscheinungen ein gelbes, in Wasser unlösliches, in siedendem Alkohol lösliches Salz und scheidet sich aus Alkohol in prächtigen schwefelgelben Prismen ab; Aether löst es in kleinen Mengen und hinterlässt es in grossen durchsichtigen bernsteingelben Prismen: $P(C_4H_5)_3$, PdCl (gef. 34,51 p. c. C u. 7,21 H, 34,40 C und 7,34 H, 17,03 Cl; ber. 34,83 C, 7,25 H, 17,18 Cl). Es löst sich leicht in Triäthylphosphin enthaltendem Wasser, die farblose Lösung giebt aber kein Platinchloridsalz; beim Verdunsten oder Sieden der Lösung entweicht das Triäthylphoshin und es setzt sich das ursprüngliche Palladiumsalz ab. — Eine mit Triäthylphosphin versetzte concentrirte alkoholische Goldsesquichloridlösung verliert allmälig ihre Farbe; erhält man das Gemisch einige Minuten bei 100° und setzt dann Wasser zu, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, der aus Alkohol beim Verdunsten in sehr schönen langen farblosen Prismen krystallisirt $P(C_4H_5)_3Au_2Cl$ (gef. 20,1 p. c. C, 4,4 H, 56,1 Au, 9,8 Cl; ber. 20,4 C, 4,5 H, 56,6 Au, 10,0 Cl). *(C. r. LXX. 1380.)*

***F. Sestini,** Ueber die Salze der Benzoësäure. *(Bull. soc. chim. [2] XIII. 333.).* — **P. Griess** hat die *Diamidobenzoësäure* untersucht u. ist zu Resultaten gelangt, welche von denen Voit's *(Ann. Ch. Pharm. XCIX. 100.)* zum Theil sehr abweichen. Man erhält sie durch Reduction der Dinitrobenzoësäure, die sich leicht nach Cahours darstellen lässt; sie wird entweder in viel Ammoniak gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff übersättigt, das Schwefelammonium abgedunstet, das Filtrat mit Essigsäure schwach übersättigt und der Krystallbrei aus Wasser unter Zusatz von Kohle umkrystallisirt; oder man reducirt mit Zinn und Salzsäure, muss aber der mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Flüssigkeit beim Eindampfen von Zeit zu Zeit etwas saures schwefligsaures Natron zusetzen oder Schwefelwasserstoff einleiten, um Bräunung (Oxydation) zu verhindern. Die Diamidobenzoësäure, $C_7H_4(NH_2)_2O_2 + H_2O$ (gef. 10,14 und 10,44, ber. 10,59 p. c. H_2O; nach dem Trocknen bei 110° gef. 54,83 C, 5,20 H, 18,76 N, ber. 55,26 C, 5,26 H, 18,42 N), bildet lange, zarte, fast weisse Nadeln, löst sich ziemlich leicht in kochendem, sehr schwer (11 Thle. in 1000 Wasser von 8°) in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und in Aether. Alle diese Lösungen sind gelblich, reagiren stark sauer und schmecken säuerlich. Sie schmilzt gegen 240°, ist nicht unzersetzt flüchtig; die wässrige Lösung scheidet allmälig grünliche Flocken ab. Sie verbindet sich mit Säuren und mit Basen, und zersetzt kohlensaure Salze. Das Bariumsalz, $[C_7H_5(NH_2)_2O_2]_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, wird erhalten durch Digestion der heissen conc. wässrigen Lösung der Säure selbst oder ihrer Schwefelsäureverbindung mit kohlensaurem Baryt. Das Filtrat setzt im trocknen Vacuum bräunliche Krystalle ab, die in wenig Wasser gelöst und durch Alkohol gefällt werden; honiggelbe Säulen oder Spiesse, die beim Erhitzen unter Schwärzung schmelzen, sich sehr leicht in kaltem Wasser, sehr schwer in kochendem Alkohol, fast nicht in Aether lösen (Voit hat wahrscheinlich dieses Salz für die freie Säure gehalten) (gef. 10,61 und 10,57, ber. 10,95 H_2O; im trocknen Salze gef. 30,63 und 31,19, ber. 31,21 p. c. Ba). Salpetersaures Silber giebt mit dem Ammoniaksalze einen weissen krystallinischen Niederschlag, $C_7H_5(NH_2)_2O_2Ag + 2H_2O$ (gef. 12,21, ber. 11,80 p. c. H_2O; gef. 42,05, ber. 41,70 Ag). Das Bariumsalz giebt mit Bleizucker einen weissen flockigen Niederschlag, der sich in kurzer Zeit in schmale Blättchen verwandelt. Das schwefelsaure Salz, $C_7H_4(NH_2)_2O_2.SH_2O_4$ (gef. 38,64, ber. 39,02 SH_2O_4), bildet weisse Nadeln oder Prismen, löst sich in 95 Thl. Wasser von 11°, auch schwer in kochendem Wasser, noch weniger in Alkohol; das salzsaure Salz bildet weisse Nadeln, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, und wird durch starke Salzsäure aus den Lösungen wieder abgeschieden; das salpetersaure

Salz bildet lange schmale, meist röthliche Blättchen, leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol; das oxalsaure Salz krystallisirt in kleinen weissen rhombischen Prismen, löst sich sehr schwer in heissem Wasser. — *Tribromdiamidobenzoësäure*, $\Theta_7HBr_3(NH_2)_2\Theta_2$, entsteht bei Zusatz von überschüssigem Bromwasser zur wässrigen Lösung der Säure oder ihrer Salze als grauweisser krystallinischer Niederschlag, wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Kohle in langen weissen Nadeln erhalten; schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol. Die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weisslichen, kaum krystallinischen Niederschlag, $\Theta_7Br_3(NH_2)_2\Theta_2Ag$ (gef. 21,83, ber. 21,77 Ag). Mit Säuren verbindet sich die Tribromdiamidobenzoësäure nicht. — Salpetrige Säure giebt mit nicht zu verdünnten Lösungen von Diamidobenzoësäure einen braunrothen amorphen Niederschlag, der sich wie eine Säure verhält; sehr verdünnte Lösungen werden nur gelb gefärbt, eine Reaction, welche Spuren Diamidobenzoësäure oder salpetriger Säure nachzuweisen gestattet (s. unten). *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 325.)* — **P. Griess** giebt neue Beobachtungen über die *Azobenzolschwefelsäure*, $\Theta_{12}H_{10}N_2S\Theta_3 + 3\,H_2\Theta$. Man erhält sie am besten, wenn man in rauchende, auf 130° erwärmte Schwefelsäure $^1/_5$ Azobenzol einträgt, die Lösung in 2 Vol. kaltes Wasser giesst, nach dem Erkalten den Krystallbrei auf Leinen bringt, noch ein- oder zweimal wäscht und zwischen Steinen trocknet, dann in warmem Wasser löst, nach dem Erkalten etwas Benzidinschwefelsäure abfiltrirt und zur Krystallisation verdampft Nach dem Trocknen bei 195° gef. 54,95 p. c. Θ und 4,21 H, ber. 54,96 Θ und 3,82 H; gef. 17,02, ber. 17,1 p. c. $H_2\Theta$). Tief orangerothe grosse Blätter, leicht löslich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser, weniger in Alkohol und in Aether, schwer in kalten verdünnten Mineralsäuren (wird durch diese aus der wässrigen Lösung gefällt); verwandelt sich beim mässigen Erhitzen auf dem Platinbleche in eine braune amorphe Substanz; treibt selbst Salzsäure und Salpetersäure aus ihren Verbindungen aus, ist einbasisch, ihre Salze sind meist schwer löslich und krystallisiren gut. Das Kaliumsalz, $\Theta_{12}H_9N_2S\Theta_3.Ka + 2\,H_2\Theta$, scheidet sich beim Erkalten aus, wenn man eine heisse wässrige Lösung der Säure mit Kalilauge oder einem Kaliumsalze (z. B. schwefelsauren) versetzt; grosse gelbrothe Blätter, ziemlich leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol und in Aether. (gef. nach dem Trocknen bei 165° 13,00, ber. 13,07 p. C. K, gef. 10,71, ber. 10,18 $H_2\Theta$.) Das Bariumsalz bildet kleine hellgelbe, selbst in kochendem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln (gef. 21,17, ber. 20,80 p. C. Ba). Das Silbersalz, aus dem Ammoniaksalze oder der freien Säure durch salpetersaures Silber erhalten, ist schwer löslich in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser, krystallisirt aus Wasser in gelben Blättchen oder Tafeln, kann auch aus Alkohol umkrystallisirt werden; enthält kein Krystallwasser (gef. 29,19 und 29,44, ber. 29,27 p. C. Ag). Das Ammoniaksalz krystallisirt in Blättchen oder rhombischen Tafeln u. ist dem Kaliumsalze ähnlich; die Salze mit Blei, Kupfer u. Zink sind schwer löslich u. krystallisiren in hellgelben Blättchen. Wird 1 Th. azobenzolschwefelsaures Kalium mit 2 Th. Kalihydrat einige Min. lang in gelindem Schmelzen erhalten, so entsteht *Azobenzolalkohol* $\Theta_{12}H_{10}N_2\Theta$, der mit dem *Phenoldiazobenzol* identisch ist; die wässrige Lösung der Schmelze wird mit Salzsäure versetzt, der Niederschlag aus Aether krystallisirt (gef. 72,37 p. C. Θ und 5,01 H; ber. 72,73 Θ und 5,05 H). Durch Erwärmen mit alkoholischem Schwefelammonium wird der Azobenzolalkohol in eine neue Basis, Oxybenzidin (nach Anologie der Bildung von Benzidin $\Theta_{12}H_{12}N_2$ aus Azobenzol $\Theta_{12}H_{10}N_2$ möglicher Weise) $\Theta_{12}H_{12}N_2\Theta$ übergeführt; der Abdampfungsrückstand wird mit Salzsäure ausgezogen, die Lösung zur Krystallisation verdampft und mit Ammoniak versetzt und die Basis aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Weisse schmale, in kochendem Wasser ziemlich lösliche Blättchen, die sich feucht an der Luft schnell blau färben. *Benzidinschwefelsäure (Hydrazobenzolschwefelsäure)*, $\Theta_{12}H_{12}N_2S\Theta_3$, entsteht, wenn man die ammoniakalische Lösung der Azobenzolschwefelsäure mit Schwefelwasserstoff sättigt, das überschüssige Schwefelammonium abdampft, das Filtrat mit Salzsäure versetzt, und den Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. Fahlgelbe Nadeln oder schmale Blättchen, schwer löslich in heissem Wasser, etwas leichter in Alkohol. Das Bariumsalz, $(\Theta_{12}H_{11}N_2S\Theta_3)_2Ba$, fällt bei Zusatz von Chlorbarium zu der rohen ammoniakalischen Lösung der Säure; krystallisirt aus viel kochendem Wasser in zarten hellgelben glänzenden Blättchen (gef. 20,68, ber. 20,67 p. C. Ba). Die Benzidinschwefelsäure wird in ammoniakalischer Lösung selbst bei längerem Kochen nicht zersetzt, versucht man aber die freie Säure in Ammoniak zu lösen, so zerfällt der grösste Theil in Benzidin und Schwefelsäure; ähnlich verhält sich diese Säure gegen die Lösung anderer Alkalien. (*Ann. Ch. Pharm., CLIV. 208.)*

F. Melms berichtet über *Azotoluol und einige seiner Abkömmlinge*. Durch Behandeln von reinem Nitrotoluol mit Kali wurde kein Azotoluol erhalten, dagegen eine reichliche Ausbeute durch Behandeln desselben mit Natriumamalgam nach Werigo und Jaworsky. Es wurde erst mit etwas wässrigem Alkohol, dann mit viel Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (gef. 79,89 p. C. Θ u. 6,74 H; ber. nach $\Theta_{14}H_{14}N_2$ 80,00 Θ u. 6,66 H). Glänzende orangerothe Nadeln, vom Schmelzpunkt 137, bei stärkerem Erhitzen unzersetzt sublimirend, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, ziemlich leicht in heissem

1870. 323.) beschriebene gelbe Verbindung, $P(C_4H_5)_3PtCl$, schmilzt bei 150°, erleidet bei 250° noch keine Veränderung und besitzt bei 10° eine Dichte von 1,50. Erhält man eine alkoholische Lösung derselben in zugeschmolzenen Röhren mehrere Tage auf 100°, so setzt sie schöne glänzende Krystalle der isomeren weissen Verbindung ab; unter diesen Verhältnissen ist die Umwandlung vollständig. Die gelben Krystalle, die sich in reinem Wasser nicht lösen, lösen sich in siedendem, Triäthylphosphin enthaltenden Wasser; die farblose Lösung giebt bei schnellem Eindampfen farblose Prismen, die sofort nach ihrer Bildung analysirt die Zusammensetzung $[P(C_4H_5)_3]_2PtCl$, besassen, also den Reiset'schen Salze, $(NH_3)_2PtCl$ entsprachen, beim Liegen an der Luft aber mit der Zeit 1 Aeq. Triäthylphosphin abgaben und sich dabei in die weisse Modification, $P(C_4H_5)_3PtCl$, verwandelten; bei 100° erleiden sie, wie das Reiset'sche Salz, diese Umwandlung sehr schnell. Die Lösung des Salzes mit 2 Aeq. Triäthylphosphin fällt die Silbersalze (schwefelsaures, salpetersaures, essigsaures u. s. w), wobei die entsprechenden Salze entstehen. Beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd giebt sie eine stark alkalische Lösung, aus welcher beim Neutralisiren mit Salzsäure das ursprüngliche Salz wieder entsteht. Platinchlorid giebt mit der Lösung einen kastanienbraunen Niederschlag, der sich wenig in heissem Alkohol löst und sich beim Erkalten in hübschen braunen Krystallen abscheidet, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $[P(C_4H_5)_3]_2PtCl, PtCl_2$ besitzen (gef. 27,1 p. c. C, 5,6 H, 18,8 Cl; ber. 26,9 C, 5,5 H, 19,7 Cl). Goldsesquichlorid giebt mit dem Salze einen schön gelben krystallinischen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung $[P(C_4H_5)_3]_2PtCl, Au_2Cl_3$ hatte. — Das *Palladiumchlorid* verhält sich gegen Triäthylphosphin wie das Platinchlorür; es giebt unter ähnlichen Erscheinungen ein gelbes, in Wasser unlösliches, in siedendem Alkohol lösliches Salz und scheidet sich aus Alkohol in prächtigen schwefelgelben Prismen ab; Aether löst es in kleinen Mengen und hinterlässt es in grossen durchsichtigen bernsteingelben Prismen: $P(C_4H_5)_3$, PdCl (gef. 34,51 p. c. C u. 7,21 H, 34,40 C und 7,34 H, 17,03 Cl; ber. 34,83 C, 7,25 H, 17,18 Cl). Es löst sich leicht in Triäthylphosphin enthaltendem Wasser, die farblose Lösung giebt aber kein Platinchloridsalz; beim Verdunsten oder Sieden der Lösung entweicht das Triäthylphoshin und es setzt sich das ursprüngliche Palladiumsalz ab. — Eine mit Triäthylphosphin versetzte concentrirte alkoholische Goldsesquichloridlösung verliert allmälig ihre Farbe; erhält man das Gemisch einige Minuten bei 100° und setzt dann Wasser zu, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, der aus Alkohol beim Verdunsten in sehr schönen langen farblosen Prismen krystallisirt $P(C_4H_5)_3Au_2Cl$ (gef. 20,1 p. c. C, 4,4 H, 56,1 Au, 9,8 Cl; ber. 20,4 C, 4,5 H, 56,6 Au, 10,0 Cl). *(C. r. LXX. 1380.)*

***F. Sestini,** Ueber die Salze der Benzoësäure. *(Bull. soc. chim. [2] XIII. 333.)*. — **P. Griess** hat die *Diamidobenzoësäure* untersucht u. ist zu Resultaten gelangt, welche von denen VOIT's *(Ann. Ch. Pharm. XCIX. 100.)* zum Theil sehr abweichen. Man erhält sie durch Reduction der Dinitrobenzoësäure, die sich leicht nach CAHOURS darstellen lässt; sie wird entweder in viel Ammoniak gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff übersättigt, das Schwefelammonium abgedunstet, das Filtrat mit Essigsäure schwach übersättigt und der Krystallbrei aus Wasser unter Zusatz von Kohle umkrystallisirt; oder man reducirt mit Zinn und Salzsäure, muss aber der mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Flüssigkeit beim Eindampfen von Zeit zu Zeit etwas saures schwefligsaures Natron zusetzen oder Schwefelwasserstoff einleiten, um Bräunung (Oxydation) zu verhindern. Die Diamidobenzoësäure, $C_7H_4(NH_2)_2O_2 + H_2O$ (gef. 10,14 und 10,44, ber. 10,59 p. c. H_2O; nach dem Trocknen bei 110° gef. 54,83 C, 5,20 H, 18,76 N, ber. 55,26 C, 5,26 H, 18,42 N), bildet lange, zarte, fast weisse Nadeln, löst sich ziemlich leicht in kochendem, sehr schwer (11 Thle. in 1000 Wasser von 8°) in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und in Aether. Alle diese Lösungen sind gelblich, reagiren stark sauer und schmecken säuerlich. Sie schmilzt gegen 240°, ist nicht unzersetzt flüchtig; die wässrige Lösung scheidet allmälig grünliche Flocken ab. Sie verbindet sich mit Säuren und mit Basen, und zersetzt kohlensaure Salze. Das Bariumsalz, $[C_7H_5(NH_2)_2O_2]_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, wird erhalten durch Digestion der heissen conc. wässrigen Lösung der Säure selbst oder ihrer Schwefelsäureverbindung mit kohlensaurem Baryt. Das Filtrat setzt im trocknen Vacuum bräunliche Krystalle ab, die in wenig Wasser gelöst und durch Alkohol gefällt werden; honiggelbe Säulen oder Spiesse, die beim Erhitzen unter Schwärzung schmelzen, sich sehr leicht in kaltem Wasser, sehr schwer in kochendem Alkohol, fast nicht in Aether lösen (VOIT hat wahrscheinlich dieses Salz für die freie Säure gehalten) (gef. 10,61 und 10,57, ber. 10,95 H_2O; im trocknen Salze gef. 30,63 und 31,19, ber. 31,21 p. c. Ba). Salpetersaures Silber giebt mit dem Ammoniaksalze einen weissen krystallinischen Niederschlag, $C_7H_5(NH_2)_2O_2Ag + 2H_2O$ (gef. 12,21, ber. 11,80 p. c. H_2O; gef. 42,05, ber. 41,70 Ag). Das Bariumsalz giebt mit Bleizucker einen weissen flockigen Niederschlag, der sich in kurzer Zeit in schmale Blättchen verwandelt. Das schwefelsaure Salz, $C_7H_4(NH_2)_2O_2.SH_2O_4$ (gef. 38,64, ber. 39,02 SH_2O_4), bildet weisse Nadeln oder Prismen, löst sich in 95 Thl. Wasser von 11°, auch schwer in kochendem Wasser, noch weniger in Alkohol; das salzsaure Salz bildet weisse Nadeln, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, und wird durch starke Salzsäure aus den Lösungen wieder abgeschieden; das salpetersaure

Salz bildet lange schmale, meist röthliche Blättchen, leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol; das oxalsaure Salz krystallisirt in kleinen weissen rhombischen Prismen, löst sich sehr schwer in heissem Wasser. — *Tribromdiamidobenzoësäure*, $C_7HBr_3(NH_2)_2O_2$, entsteht bei Zusatz von überschüssigem Bromwasser zur wässrigen Lösung der Säure oder ihrer Salze als grauweisser krystallinischer Niederschlag, wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Kohle in langen weissen Nadeln erhalten; schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol. Die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weisslichen, kaum krystallinischen Niederschlag, $C_7Br_3(NH_2)_2O_2Ag$ (gef. 21,83, ber. 21,77 Ag). Mit Säuren verbindet sich die Tribromdiamidobenzoësäure nicht. — Salpetrige Säure giebt mit nicht zu verdünnten Lösungen von Diamidobenzoësäure einen braunrothen amorphen Niederschlag, der sich wie eine Säure verhält; sehr verdünnte Lösungen werden nur gelb gefärbt, eine Reaction, welche Spuren Diamidobenzoësäure oder salpetriger Säure nachzuweisen gestattet (s. unten). (*Ann. Ch. Pharm. CLIV. 325.*) — **P. Griess** giebt neue Beobachtungen über die *Azobenzolschwefelsäure*, $C_{12}H_{10}N_2SO_3 + 3H_2O$. Man erhält sie am besten, wenn man in rauchende, auf 130° erwärmte Schwefelsäure $^1/_5$ Azobenzol einträgt, die Lösung in 2 Vol. kaltes Wasser giesst, nach dem Erkalten den Krystallbrei auf Leinen bringt, noch ein- oder zweimal wäscht und zwischen Steinen trocknet, dann in warmem Wasser löst, nach dem Erkalten etwas Benzidinschwefelsäure abfiltrirt und zur Krystallisation verdampft. Nach dem Trocknen bei 195° gef. 54,95 p. c. C und 4,21 H, ber. 54,96 C und 3,82 H; gef. 17,02, ber. 17,1 p. c. H_2O). Tief orangerothe grosse Blätter, leicht löslich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser, weniger in Alkohol und in Aether, schwer in kalten verdünnten Mineralsäuren (wird durch diese aus der wässrigen Lösung gefällt); verwandelt sich beim mässigen Erhitzen auf dem Platinbleche in eine braune amorphe Substanz; treibt selbst Salzsäure und Salpetersäure aus ihren Verbindungen aus, ist einbasisch, ihre Salze sind meist schwer löslich und krystallisiren gut. Das Kaliumsalz, $C_{12}H_9N_2SO_3.Ka + 2H_2O$, scheidet sich beim Erkalten aus, wenn man eine heisse wässrige Lösung der Säure mit Kalilauge oder einem Kaliumsalze (z. B. schwefelsauren) versetzt; grosse gelbrothe Blätter, ziemlich leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol und in Aether. (gef. nach dem Trocknen bei 165° 13,00, ber. 13,07 p. C. K, gef. 10,71, ber. 10,18 H_2O.) Das Bariumsalz bildet kleine hellgelbe, selbst in kochendem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln (gef. 21,17, ber. 20,80 p. C. Ba). Das Silbersalz, aus dem Ammoniaksalze oder der freien Säure durch salpetersaures Silber erhalten, ist schwer löslich in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser, krystallisirt aus Wasser in gelben Blättchen oder Tafeln, kann auch aus Alkohol umkrystallisirt werden; enthält kein Krystallwasser (gef. 29,19 und 29,44, ber. 29,27 p. C. Ag). Das Ammoniaksalz krystallisirt in Blättchen oder rhombischen Tafeln u. ist dem Kaliumsalze ähnlich; die Salze mit Blei, Kupfer u. Zink sind schwer löslich u. krystallisiren in hellgelben Blättchen. Wird 1 Th. azobenzolschwefelsaures Kalium mit 2 Th. Kalihydrat einige Min. lang in gelindem Schmelzen erhalten, so entsteht *Azobenzolalkohol* $C_{12}H_{10}N_2O$, der mit dem *Phenoldiazobenzol* identisch ist; die wässrige Lösung der Schmelze wird mit Salzsäure versetzt, der Niederschlag aus Aether krystallisirt (gef. 72,37 p. C. C und 5,01 H; ber. 72,73 C und 5,05 H). Durch Erwärmen mit alkoholischem Schwefelammonium wird der Azobenzolalkohol in eine neue Basis, Oxybenzidin (nach Anologie der Bildung von Benzidin $C_{12}H_{12}N_2$ aus Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$ möglicher Weise) $C_{12}H_{12}N_2O$ übergeführt; der Abdampfungsrückstand wird mit Salzsäure ausgezogen, die Lösung zur Krystallisation verdampft und mit Ammoniak versetzt und die Basis aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Weisse schmale, in kochendem Wasser ziemlich lösliche Blättchen, die sich feucht an der Luft schnell blau färben. *Benzidinschwefelsäure (Hydrazobenzolschwefelsäure)*, $C_{12}H_{12}N_2SO_3$, entsteht, wenn man die ammoniakalische Lösung der Azobenzolschwefelsäure mit Schwefelwasserstoff sättigt, das überschüssige Schwefelammonium abdampft, das Filtrat mit Salzsäure versetzt, und den Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. Fahlgelbe Nadeln oder schmale Blättchen, schwer löslich in heissem Wasser, etwas leichter in Alkohol. Das Bariumsalz, $(C_{12}H_{11}N_2SO_3)_2Ba$, fällt bei Zusatz von Chlorbarium zu der rohen ammoniakalischen Lösung der Säure; krystallisirt aus viel kochendem Wasser in zarten hellgelben glänzenden Blättchen (gef. 20,68, ber. 20,67 p. C. Ba). Die Benzidinschwefelsäure wird in ammoniakalischer Lösung selbst bei längerem Kochen nicht zersetzt, versucht man aber die freie Säure in Ammoniak zu lösen, so zerfällt der grösste Theil in Benzidin und Schwefelsäure; ähnlich verhält sich diese Säure gegen die Lösung anderer Alkalien. (*Ann. Ch. Pharm., CLIV. 208.*)

F. Melms berichtet über *Azotoluol und einige seiner Abkömmlinge.* Durch Behandeln von reinem Nitrotoluol mit Kali wurde kein Azotoluol erhalten, dagegen eine reichliche Ausbeute durch Behandeln desselben mit Natriumamalgam nach Werigo und Jaworsky. Es wurde erst mit etwas wässrigem Alkohol, dann mit viel Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (gef. 79,89 p. C. C u. 6,74 H; ber. nach $C_{14}H_{14}N_2$ 80,00 C u. 6,66 H). Glänzende orangerothe Nadeln, vom Schmelzpunkt 137, bei stärkerem Erhitzen unzersetzt sublimirend, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, ziemlich leicht in heissem

Alkohol, in Aether und in Benzol. Rauchende Salpetersäure löst es leicht; die Lösung scheidet kleine gelbe Krystalle einer Nitroverbindung ab, die sich nicht in Wasser löst, sehr schwer in Aether und in Alkohol, und bei 190,5° schmilzt. Concentrirte Schwefelsäure löst es unverändert; rauchende Schwefelsäure verwandelt es in *Azotoluolsulphosäure*, $C_{14}H_{14}N_2SO_3$ (gef. 11,03, bei 11,01 p. C. S); kleine gelbe Blättchen, löslich in Wasser, leichter in Alkohol und verdünnten Säuren; die wässrige Lösung reagirt schwach sauer, giebt mit Alkalien Salzniederschläge (Natriumsalz gelbe Blätter, Ammoniumsalz gelbe Nadeln) und treibt aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure nicht aus. Von Brom wird Azotoluol reichlich aufgenommen. Durch Schwefelammonium wird Azatoluol, wie durch Natriumamalgam, leicht in Hydrazotuol verwandelt. Behandelt man eine Lösung von Nitrotoluol in nur 6 Thl. Alkohol mit Natriumamalgam, so krystallisirt neben dem Azatoluol auch *Azoxytoluol*, $C_{14}H_{14}N_2O$, welches beim Reinigen des Azatoluols im Alkohol gelöst bleibt (gef. 74,25 p. C. C u. 6,37 H; ber. 74,33 C u. 6,19 H). Glänzende gelbe, bei 70° schmelzende Nadeln, liefert in hoher Temperatur Toluidin u. Azotoluol, ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether. Rauchende Salpetersäure löst es leicht, Wasser fällt ein Nitroproduct, das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt, zugleich entsteht ein in Alkohol fast unlösliches gelbes Pulver. Conc. Schwefelsäure löst das Azoxytoluol unverändert; nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung unter theilweiser Zersetzung des Azoxytoluols dunkel. Aus der Lösung in rauchender Schwefelsäure fällt Wasser eine rothe harzige Masse. Brom verwandelt das Azoxytoluol in *Monobrom-Azoxytoluol*, $C_{14}H_{13}BrN_2O$ (gef. 55,83 p. C. C, 4,51 H, 25,96 Br; ber. 55,08 C, 4,26 H u. 26,22 Br); wird durch Waschen mit Wasser und Krystallisiren aus Alkohol isolirt, lässt sich aber schwer vom Azoxytoluol trennen; kleine hellgelbe Tafeln, unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether, Schmelzp. 74°. Natriumamalgam und Schwefelammonium führen das Azoxytoluol in Hydrazotoluol über. Das *Hydrazotoluol*, $C_{14}H_{16}N_2$, geht an der Luft leicht wieder in Azotoluol über, die Reduction des Azotoluols oder Azoxytoluols mit gesättigter alkoholischer Schwefelammoniumlösung muss daher (bei 100°) in geschlossenen Gefässen vorgenommen werden. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Wasser gewaschen (gef. 79,21 p. C. C u. 7,76 H, ber. 79,24 C u. 7,54 H). Grosse farblose bei 124° schmelzende Tafeln oder Nadeln, liefern bei stärkerem Erhitzen Azotoluol und Toluidin, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, in Alkohol und in Benzol; die ursprünglich farblose Lösung färbt sich an der Luft, namentlich beim Kochen, bald gelb und enthält dann Azotoluol, das sich auf Zusatz von Säuren (auch Essigsäure) abscheidet, während ein Toluidinsalz in Lösung bleibt. Schweflige Säure führt es in eine dem Benzidin entsprechende Basis, *Tolidin*, $C_{14}H_{16}N_2$, über. Wasser scheidet aus der alkoholischen, mit schwefliger Säure gesättigten Lösung des Hydrazotoluols etwas Azotoluol ab, Ammoniak aus dem Filtrat die Basis, die ausgewaschen und schnell getrocknet wird (gef. 78,87 p. C. C u. 7,77 H; ber. 79,24 C u. 7,54 H). Dünne, farblose, beim Trocknen gelb oder bräunlich werdende Blättchen, schmilzt unter Bräunung bei 103°, löst sich in heissem Wasser und krystallisirt in farblosen Blättchen aus, löst sich leichter in Alkohol und in Aether; nach einiger Zeit wird die Lösung roth. Säuren lösen es sofort, die schwach röthliche Lösung wird bald, besonders beim Erhitzen, dunkelroth. Die Salze sind meist röthlich; das schwefelsaure Salz bildet Nadeln, das salzsaure Tafeln, das pikrinsaure glänzende rothgelbe Nadeln; Platinchlorid giebt mit der Lösung des salzsauren Salzes einen dunkelrothen Niederschlag. *(Ber. ch. Ges. III. 549.)* — **H. Hübner** u. **O. Wallach**, Ueber Monobromtoluol und über die Ableitung isomerer Amidbasen aus einem Kohlenwasserstoffe *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 293; C.-Bl. 1869. 744.)* **Anna Wolkow** untersuchte die *isomeren Toluolsulphosäuren*. Die beiden Säuren wurden als die Kalisalze zu trennen versucht, wobei aus den letzten Krystallisationen die Mengen des β-Salzes ausgelesen wurden. Das α-Salz wurde rein erhalten, das β-Salz dagegen enthielt noch die Hälfte α-Salz beigemengt, obwohl es aus Wasser und aus Alkohol vollkommen gleichartig krystallisirte. Das α-toluolsulphosaure Kalium gab beim Schmelzen mit Kalihydrat reine Paraoxybenzoësäure und reines Parakresol, gehört also der Parareihe an. Gleiche Mengen Parakresol und Phosphorchlorid reagiren schon in der Kälte auf einander; bei 100—210° geht wenig Flüssigkeit über und in der Retorte bleibt ein braunes Oel, das nach der Behandlung mit Kalihydrat in Aether gelöst wurde; die Lösung hinterliess wieder ein braunes Oel, das zu Tafeln von *phosphorsaurem Kresol*, $(C_7H_7)_3PO_4$, erstarrte. (Schmelzp. 67—69°). Das Destillat wurde mit Wasser und Kalihydrat behandelt, getrocknet und destillirt; aus dem bei 150—170° Uebergehenden entstand durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine in Wasser schwer lösliche, bei 236° schmelzende Säure, allem Anschein nach Parachlorbenzoësäure, die aus dem bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Parakresol gebildeten Paratoluol entstanden ist. Das *Chloranhydrid der Paratoluolsulphosäure*, $C_7H_7SO_2Cl$, wurde erhalten durch gelindes Erwärmen eines Gemisches gleicher Theile Phosphorchlorid und paratoluolsulphosauren Kaliums; bei Zusatz von Wasser blieb ein weisser pulverförmiger Rückstand, der aus Aether in rhombischen, bei 69° schmelzenden Tafeln krystallisirte und sich beim Kochen nur schwierig zerlegte. Das von Jaworsky, von Märcker und von Otto erhaltene Chloranhydrid

ist dasselbe; denn die Parasäure waltete unter den Toluolsulphosäuren vor und das Chloranhydrid der β-Säure wird als flüssig beim Umkrystallisiren entfernt. Das *Amid der Paratoluolsulphosäure*, C_7H_7,SO_2NH_2, durch gelindes Erwärmen des Chloranhydrids mit starker Ammoniakflüssigkeit erhalten, krystallisirt aus Wasser und aus Alkohol in glänzenden, bei 137° schmelzenden Blättchen, ist offenbar identisch mit dem von Fittig, von Jaworsky und von Otto dargestellten Amid. Es besitzt schwach saure Eigenschaften; es löst sich leichter in Ammoniak und Kalihydrat als in Wasser. Beim Verdunsten gleicher Mol. Amid und Kalihydrat, Extrahiren des trocknen Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten der Lösung wurden dünne seidenartige Nadeln, $C_7H_7,SO_2NHK + H_2O$, erhalten. Beim Kochen mit conc. wässriger oder alkoholischer Kalilösung zersetzt sich das Amid nicht. Das *Paratoluid der Paratoluolsulphosäure*, $C_7H_7.SO_2\,C_7H_7NH$, wurde in ähnlicher Weise wie das Amid erhalten; das überschüssige Paratoluidin wird durch heisses salzsäurehaltiges Wasser entfernt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt; löst sich wenig in Wasser, leicht in kochendem Alkohol und krystallisirt aus diesem in grossen glänzenden, bei 117° schmelzenden Krystallen. *Metanitroparatoluolsulphosäure*, $C_7H_6(NO_2).SO_3H$, wurde erhalten durch Uebergiessen von Paratoluolsulphosäure, welche aus einem Gemeng von paratoluolsulphosaurem Kalium und Schwefelsäure mit Alkohol ausgezogen wurde, mit rauchender Salpetersäure und Verdunsten der Salpetersäure; der Syrup wurde in das Bariumsalz (mit H_2O) verwandelt, das in schwer löslichen Blättchen krystallisirte; es war kein anderes Salz entstanden; neben dem Salze krystallisirten noch dünne, bei 71° schmelzende Nadeln von Dinitrotoluol, welche durch Alkohol entfernt und aus Aether umkrystallisirt wurden. Diese Nitrotoluolsulphosäure ist identisch mit der von Märcker, von Otto und von Bek, sowie mit der, welche Beilstein und Kuhlberg bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf flüssiges Metanitrotoluol erhielten. Das Kaliumsalz dieser Säure krystallisirt in glänzenden schmalen Blättchen und löst sich schwer in Wasser. Die Amidotoluolsulphosäure, $C_7H_7(NH_2).SO_3H$, welche aus dem Ammoniaksalze durch Schwefelammonium erhalten wurde, besass die Eigenschaften der von Bek beschriebenen Säure. Das Chloranhydrid der Metanitroparatoluolsulphosäure, aus dem Kaliumsalze und PCl_5 erhalten, bildet ein in Wasser unlösliches, schweres Oel, das durch siedendes Wasser nur schwer zersetzt wird. Das Amid löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln, leichter in heissem Alkohol, aus welchem es in glänzenden Krystallen anschiesst; löst sich auch in Kalilauge und wird durch Salzsäure in Nadeln gefällt; Schmelzp. 144°. Wahrscheinlich identisch mit dem von Otto beschriebenen Amid, dessen Schmelzp. jedoch zu 128° angegeben ist. Das Paratoluid löst sich schwer in Wasser, leicht in heissem Alkohol und krystallisirt in glänzenden, bei 130—131° schmelzenden Krystallen. – Das scheinbar homogene β-Salz besteht wahrscheinlich aus einer Verbindung gleicher Mol. Para- und *Metasalz*. Aus 30 Grm. des Salzes wurden 13,7 Grm. Chloranhydrid der Parasulphosäure und 12,7 Grm. flüssiges Chloranhydrid erhalten, das ein gelbliches dickes Oel bildete, welches mit Kalihydrat aus Alkohol in Blättchen krystallisirendes *metatoluolsulphosaures* Kalium gab; dieses lieferte nur flüssiges Chloranhydrid. In dieser Weise wurde die ganze Salzmenge verarbeitet; das β-Chloranhydrid enthielt aber immer noch eine geringe Menge Parachloranhydrid gelöst. Das metatoluolsulphosaure Kalium krystallisirt aus Wasser in Warzen, aus Alkohol in glänzenden Täfelchen und bildete beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure und flüssiges, im Kohlensäurestrome bei 188—190° siedendes Metakresol, das in niederer Temperatur nicht erstarrte. Die Benzoylverbindung war eine gelbe Flüssigkeit, die beim Stehen einige Krystalle von Benzoylparakresol abschied. Das ganz *reine* metatoluolsulphosaure Kalium, $C_7H_7.SO_3K + H_2O$, verliert das Wasser über Schwefelsäure; es wird erhalten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amid der Metatoluolsulphosäure, das aus Alkohol in glänzenden Oktaëdern krystallisirt und ganz frei vom Amid der Parasäure erhalten werden kann. Das Amid schmilzt bei 153—154°, löst sich schwer in kochendem Wasser, leichter in Ammoniak und Kalihydrat und giebt wie das Amid der Parasäure eine Kaliverbindung, $C_7H_7.SO_2NHK + \frac{1}{2}H_2O$, die aus Alkohol in Blättern krystallisirt. *(Ztsch. Ch. [2] VI. 321.)* — ***L. Barth**, Ueber isomere Kresole. *(Ann. Ch. Pharm. CLIII. 356; vgl. C.-Bl. 1870. 323.)*

H. Rose hat die *Brommesitylensulphosäure* dargestellt, und zwar aus Mesitylensulphosäure und aus Monobrommesitylen. Die zuerst von Jakobsen *(C.-Bl. 1869. 297.)* dargestellte Mesitylensulphosäure schmilzt bei 77°, zerfliesst in sehr feuchter Luft, erstarrt aber leicht wieder in trockner Luft und verliert unter Schwefelsäure ihre Krystallwasser. Sie krystallisirt im rhombischen Systeme und die von Jacobsen untersuchten Salze, sowie das in grossen harten durchsichtigen Tafeln krystallisirende Magnesiumsalz $[C_6(CH_3)_3H_2.SO_3]_2Mg + 6H_2O$ stehen in der Form der Säure sehr nahe; charakteristisch für diese Salze ist ausser der Schönheit ihrer Krystalle ihre leichte Verwitterbarkeit. — Brom zersetzt auch bei guter Abkühlung und in verdünntem Zustande den grössten Theil der Säure zu Bromsubstitutionsproducten des Mesytilens. Die von diesen abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Blei behandelt, der grösste Theil des Brombleis durch Krystallisiren entfernt, das Salz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Säure in das Bariumsalz verwandelt, dieses nach dem Trocknen mit Alkohol ausgekocht und endlich wiederholt umkrystallisirt. Die freie aus

dem Blei oder Kupfersalze dargestellte Säure löst sich sehr leicht in Wasser, in Alkohol und in Aether, krystallisirt aus Aether in sehr feinen glänzenden Nadeln, und zerfliesst sehr leicht an der Luft. Ihre Salze sind nicht so leicht löslich wie die der Mesitylensäure, verwittern nicht an trockner Luft und verlieren ihr Krystallwasser schwer unter 130°; sie krystallisiren im rhombischen Systeme. Das Bariumsalz $[C_6(CH_3)_3HBr.SO_3]_2Ba + H_2O$ krystallisirt aus Wasser in breiten Nadeln oder Blättchen, löst sich sehr schwer in heissem Alkohol, fast gar nicht in Aether; das Bleisalz (mit $1^1/_2$ H_2O) krystallisirt aus Wasser in concentrisch geordneten Krystallen, in Wasser und in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, in Aether unlöslich; das Kaliumsalz (mit 1 H_2O) krystallisirt aus Wasser in rhombischen Täfelchen, löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol. Das Kupfersalz (mit 4 H_2O) bildet fast weisse Büschel langer seidenglänzender Nadeln, wird über 100° grasgrün. Das (wasserfreie) Natriumsalz bildet harte wasserhelle Krystalle. Die aus Brommesitylen durch Schütteln mit 2 Vol. Nordhäuser Schwefelsäure dargestellte Säure erwies sich als identisch mit der aus Mesitylensulphosäure erhaltenen. — Durch Auflösen der Mesitylensulphosäure in stark gekühlter rauchender Salpetersäure entsteht leicht und reichlich eine aus Wasser in grossen Nadeln krystallisirende, bei 131° schmelzende Säure. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 341.)* — *C. **Graebe** u. **E. Ludwig**, Einige sich den Chinonen anreihende Naphtalinderivate. *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 303; vgl. C.-Bl. 1870. 210.)* — **S. Cloëz**, Ueber Eukalyptol. *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 372; C.-Bl. 1870. 263.)* — ***H. Schiff**, Zur Constitution des Arbutins. *(Ann. Ch. Pharm., CLIV. 237; C.-Bl. 1870. 38.)*; Constitution des Amygdalins und der Amygdalinsäure. *(Ann. CLIV. 337; C.-Bl. 1870. 39.)* — ***O. Hesse**, Die weisse Chinarinde von Payta. *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 287; C.-Bl. 1870. 196.)*

* **C. Engler** und **O. Nasse**, Ueber Ozon und Antozon *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 215.)* — **P. Schützenberger** theilt über die *Phosphoplatinverbidungen* ferner mit, dass das Salz PCl_3PtCl_2 *(C. Bl. 1870. 439.)* zum Ausgangspunkte zweier Reihen von neuen Verbindungen dienen kann. Verf. hat folgende Salze erhalten.

$P(HO)_3PtCl_2$, phosphochloroplatinige Säure,
$P(AgO)_3PtCl_2$, Silber-Phosphochloroplatinit,
$P(C_2H_5O)_3PtCl_2$, Trioxäthyl-Phosphoplatin-Chlorür,
$P(C_2H_5O)_3PtO.H_2O$, Trioxäthyl-Phosphoplatin-Oxydhydrat,
$P(C_2H_5O)_3PtO.N_2O_5$, Trioxäthyl-Phosphoplatin-Nitrat,
$P(C_2H_5O)_3PtH_4N_2.2\,ClH$, salzsaures Trioxäthyl-Phosphoplatin-Diamin,
$P_2Cl_6PtCl_2$, Hexachloro-Diphophoplatin-Chlorür,
$P_2(HO)_6PtCl_2$, diphospho-chloroplatinige Säure,
$P_2(AgO)_6PtCl_2$, Silber-Diphospho-Chloroplatinit,
$P_2(C_2H_5O)_6PtCl_2$, Hexoxäthyl-Diphosphoplatin-Chlorür,
$P_2(C_2H_5O)_6PtH_4N_2.2\,ClH$, salzsaures Hexoxäthyl-Diphosphoplatin-Diamin,
$P_2(C_2H_5O)_3Cl_3PtCl_2$, Trichloro-Trioxäthyl-Diphosphoplatin-Chlorür,
$P_2(C_2H_5O)_3(HO)_3PtCl_2$, diphospho-trioxäthyl-chloroplatinige Säure.

Die Zahl dieser Verbindungen wird sich leicht vermehren lassen, da sie sich ebenso leicht darstellen lassen, wie die Metallsalze. Die Verbindungen des Platinchlorürs mit dem Kohlenoxyd und dem Phosphochlorür bieten eine auffällige Aehnlichkeit mit den Platinbasen von Reiset und Magnus dar; im Magnus'schen Salze ist $PtCl_2$ mit N_2H_6 verbunden und das Salz $N_2H_6PtCl_2$ giebt mit N_2H_6 die Verbindung $N_2H_4.N_2H_6Pt.2\,ClH$, wie $C_2O_2PtCl_2$ mit N_2H_6 die Verbindung $N_2H_4C_2O_2Pt.2\,ClH$ und wie $P_2(C_2H_5O)_6PtCl_2$ die Verbindung $N_2H_6.N_2H_4.P(C_2H_5O)_6Pt.2\,ClH$ giebt *(C. r. LXX. 1414.)* — **Schützenberger** hat auch die Radicale der Verbindungen $P(C_2H_5O)_3PtCl_2$ u. $P_2(C_2H_5O)_6PtCl_2$ durch Behandeln derselben in alkoholischer Lösung mit Zink isolirt; die ursprünglich gelben Lösungen werden braun und lassen beim Verdunsten einen schwarzen Rückstand, aus dem Wasser Chlorzink auszieht; er löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, besitzt die Formel $P(C_2H_5O)_3Pt$ und $P_2(C_2H_5O)_6Pt$ und verbindet sich direkt mit Chlor oder Brom zu den ursprünglichen Salzen. Verf. will dieselbe Reaction auf die Magnus'schen und Reiset'schen Basis anwenden. Die Säuren $P(HO)_3PtCl, P_2(HO)_6PCCl_2$, u. ihre Aethyläther werden durch Einwirkung von Wasser oder absolutem Alkohol auf PCl_3PtCl_2 und $P_2Cl_6PtCl_2$ erhalten. Durch Anwendung anderer Alkohole wird man vielleicht andere Aether erhalten. *(a. a. O. LXXI. 69.)* — Nach **Griess** lässt sich mit Diamidobenzoësäure noch 0,2 Mgrm. *salpetrige Säure* in 1 Liter Wasser *nachweisen* (s. oben). Verf. gründet hierauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen salpetriger Säure. Das Wasser, welches untersucht werden soll, muss farblos sein; gefärbtes Wasser versetzt man mit einigen Tropfen schwefelsaurer Thonerde und dann mit kohlensaurem Natron (der Niederschlag enthält keine salpetrige Säure) und filtrirt es durch ein Filter, das durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure von der in ihm enthaltenen salpetrigen Säure befreit ist. Von diesem Wasser füllt man 100 C.-C. in einen Cylinder und fügt etwa 0,5 C.-C. einer, wenn nöthig mit Thierkohle entfärbten Lösung von Schwefelsäure-Diamidobenzoësäure und einige Tropfen salpetrigsäurefreier Schwefelsäure zu und beobachtet nach $^1/_4$ Stunde die entstandene Färbung. In einen anderen gleich weiten Cylinder füllt man 100 C.-C. destillirtes Wasser, fügt ihm dieselbe Menge Diazobenzoësäure

und Schwefelsäure zu und ermittelt diejenige Menge einer Lösung von 0,328 Grm. salpetrigsaurem Silber in 1 Liter Wasser (0,1 Mgrm. salpetrige Säure in 1 C.-C.), welche nöthig ist, um dem Wasser nach Ablauf 1/4 Stunde denselben Farbenton zu verleihen, wie ihn das untersuchte Wasser annahm. Spuren salpetriger Säure findet man in sehr vielen Brunnenwässern; Wasser, in denen sich ohne vorherige Concentration salpetrige Säuren nachweissen lässt, sind für den häuslichen Gebrauch zu verwerfen. *(Ann. Ch. Pharm. CLIV. 333.)* — **Rammelsberg,** die Meteorite von Shalka und von Hainholz. *(Berl. Monatsb. 1870. 314; C. Bl. 1870. 424.)* — **Elie de Beaumont,** Ueber die Gesteine, welche man beim Bohren des Tunnels in den Ostalpen zwischen Modane und Bardonnèche angetroffen hat. *(C. r. LXXI. 8.)* — **C. Montagna,** Ueber das Vorkommen organisirter Reste in Gesteinen vermeintlich f uerflüssigen Ursprungs. *(C. r. LXX. 1415.)*

L. Sourdat hat bei einer Frau, deren rechte Brust etwa doppelt so viel Milch gab, als die linke, die *Milch* beider Brüste analysirt. Die Zusammensetzung der Milch beider Drüsen zusammen wechselte zwar an sich schon beträchtlich; in 8 Analysen betrug der feste Rückstand 10,10—13,70 und die Dichte 0,980—1,031. Die Unterschiede in der Zusammensetzung der beiden Milcharten waren aber noch bedeutender, und zwar enthielt die Milch der rechten Brust mehr festen Rückstand als die der linken Brust (im Verhältniss von 1,20:1 bis 1,74:1), mehr Fett (= 1,50:1 bis 9[1,9?]:1) und mehr Albuminate (bis 1,90:1); dagegen war der Gehalt an Milchzucker und an Salzen für beide Milcharten gleich und fand in Bezug auf diese Substanzen ein Unterschied statt, so fiel er zu Gunsten der Milch der linken Brust aus. *(C. r. LXXI. 87.)* — **Melsens** hat gefunden, dass die *Kuhpockenlymphe* bei 1 1/2 stündigem Verweilen in fester Kohlensäure und Aether (—78°) Nichts von ihrer Wirksamkeit einbüsst. *(C. r. LXXI. 73.)* — **A. Vogel** hat in verschiedenen *Zinnfolien* Spuren bis 19 p. C. Blei gefunden; trockne in bleihaltige Zinnfolien verpackte Gegenstände (Seife, Chocolade) nahmen das Blei nicht auf, wohl aber Käse. *(N. Rep. Pharm. XIX. 348.)* — **A. Béchamp** hat *Kohlensäure- und Alkoholgährung in essigsaurem Natron und oxalsaurem Ammoniak* beobachtet. Die Lösungen der reinen Salze hatten an der Luft gestanden, waren schimmlig geworden und enthielten verschiedenartige niedere Organismen. Während der Gährung wurde Sauerstoff aus der Luft aufgenommen. In dem essigsauren Salze hatte sich auch etwas Ameisensäure, im oxalsaurem etwas Essigsäure gebildet. Auch in reinem Wasser hat Verf., nachdem es 6 Mon. an der Luft gestanden und sich gleichfalls mit Schimmel bedeckt hatte, Alkohol sowie eine kleine Menge einer flüchtigen Säure und Ammoniak gefunden; Verf. leitet die im Wasser gefundenen Substanzen von dem Vegetationsprocesse des Schimmels ab und meint nicht, dass sie durch Synthese aus dem Wasser und den Bestandtheilen der Luft gebildet worden seien. *(C. r. LXXI. 69.)* — **J. Jobst** hat junge *Javanische Chinarinden* auf ihren Gehalt an Alkaloiden untersucht und in verschiedenen Sorten höchstens 3,5 p. C. Alkaloide mit 1,7 Chinin gefunden, so dass von einer Verwendung derselben zur Chininfabrication jetzt noch nicht die Rede sein kann. *(N. Rep. Pharm., XIX. 341.)* — **Hager** wendet zur *Unterscheidung des englischen Atropins von dem deutschen* Pikrinsäure an; das gute englische Präparat giebt bei Gegenwart von freier Schwefelsäure keinen Niederschlag, das deutsche einen starken. *(Pharm. C.-Halle. 1869. 131; N. Rep. Pharm. XIX. 368.)* — ***Günther,** Beurtheilung der Methoden zur Bestimmung des Gerbstoffs in Katechu, Ratanhin, Kino u. s. w. *(Pharm. Ztschr. Russl. IX. 161. 193. 225.)*

Ch. Girard und J. Poulain stellten Versuche an über die *Einwirkung von Natrium- und Kaliumdampf auf geschmolzenes Gusseisen.* Die Alkalimetalle werden in einer eisernen Retorte auf 200—250° für sich oder mit an Wasserstoff reichen Kohlenwasserstoffen erhitzt und die Dämpfe unter einem Drucke von 5—6 Atmosphären in das geschmolzene Eisen geleitet; die Masse bläht sich auf und es entsteht eine zwar sehr harte, aber hämmerbare, schmied- und schweissbare Legirung, die sich an der Luft und im Wasser leicht oxydirt, und sich in geschmolzenem Zustande sehr leicht in einem Strom Luft, Wasserdampf oder Kohlenoxyd zersetzt, wobei alle im Eisen enthaltenen Metalloide abgegeben werden und sehr reines Eisen oder Stahl erhalten wird. Man kann auch eine Legirung von 4 Th. Kalium (Schmelzp. 50°) und 2,5 Th. Natrium (Schmelzp. 90°) anwenden; diese wird bei 8° fest, und ist also bei gewöhnlicher Temperatur (unter Steinöl) flüssig und besitzt die Consistenz und das Ansehen des Quecksilbers. Es lassen sich zu diesem Verfahren auch Gusseisensorten verwenden, die für den Bessemerprocess nicht geeignet sind, z. B. an Kohlenstoff, an Schwefel und Phosphor reiche; kohlenstoffhaltige Eisen sind schwer flüssig, weil die sich unter Funkensprühen entwickelnden gasförmigen Oxydationsproducte dem Wasser viel Wärme entziehen, was bei der Methode der Verff. nicht so der Fall ist, weil sich die Verbrennungsproducte des Kohlenstoffs, wie die des Schwefels und des Phosphors, mit dem Natron und Kali verbinden. Statt das Eisen mit den Dämpfen der Alkalimetalle zu behandeln, kann man demselben das Chlorid oder das Carbonat eines dieser Metalle zusetzen und erreicht dann beim Schmelzen mit Steinkohle oder Coaks dasselbe, als wenn man mit Holzkohle geschmolzen hätte; nur muss man den Luftstrom, am besten im Converter, länger einwirken lassen. Man kann das Brennmaterial mit der Salzlösung begiessen und trocknen lassen, oder die Salze dem Satze trocken oder in Lösung zumischen. *(Bull. soc. ch. [2] XIII. 492.)* —

Jacobi berichtet, dass die *galvanische Vernickelung* ebenso gut wie durch schwefelsaures Nickelammoniak *(vgl. C.-Bl. 1870. 116. 133.)* auch durch ein anderes Nickelsulphat, z. B. das Nickel-Magnesiumsalz, bewirkt werden könne. Die Niederschläge fallen aber viel besser aus, wenn man eine Anode aus ganz reinem geschmolzenen Nickel anwendet als wenn man die Sättigung des Bades durch ein lösliches Nickeldoppelsulphat herstellt. *(C. r. LXX. 1386.)* — **Klein** hebt hervor, dass das von BECQUEREL angegebene Vernickelungsverfahren in der Staatspapierdruckerei in Petersburg gebräuchlich ist; auch wendet man dabei eine Anode von Nickel an. Auf das Abhalten von Alkalien braucht man keine besondere Sorgfalt zu verwenden; auch bei Gegenwart beträchtlicher Mengen Kali- und Natronsulphat bilden sich gute Niederschläge. *(A. a. O.)* — Auch **Bouilhet** hat in Gemeinschaft mit **Ehrmann** hierüber Versuche angestellt.

Ueber Anthracen und Alizarin;

von

C. GRÄBE und C. LIEBERMANN.

I. *Anthracen.* — Das in dieser Untersuchung behandelte Anthracen ist identisch mit dem von ANDERSON unter demselben Namen und von FRITSCHE als *Photen* beschriebenen Kohlenwasserstoffe. DUMAS und LAURENT isolirten zuerst (1832) aus den Producten der trocknen Destillation der Steinkohlen einen festen Körper von der Zusammensetzung $C_{30}H_{12}$, welchen sie *Paranaphtalin* nannten; LAURENT, der denselben bald darauf genauer untersuchte, gab ihm den Namen *Anthracen.* 1857 stellte FRITZSCHE aus den schweren Oelen des Steinkohlentheeres einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{28}H_{10}$ dar, von dem er angab, dass er in seinem Verhalten dem Anthracen ganz ähnlich sei. *(C.-Bl. 1858. 179.)* Später setzte ANDERSON die Untersuchungen über diesen Körper fort *(C.-Bl. 1862. 747.)*; er fand die Formel übereinstimmend mit der von FRITZSCHE gegebenen und stellte einige Derivate desselben auf. (Eine Pikrinsäureverbindung, welche auch schon FRITZSCHE beschrieben hatte, ferner Oxanthracen, $C_{28}H_8O_4$, Dinitroxanthracen, $C_{28}H_6(NO_4)_2O_4$, Anthracensäure, Anthracentetrabromid, Anthracenhexabromid, Anthracenmonochlorid und Anthracendichlorid.) LIMPRICHT fand ferner, dass ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_{10}$ durch Erhitzen von Chlorbenzyl mit Wasser auf 180° entsteht *(C.-Bl. 1866. 930.)*. Dann theilte BERTHELOT in mehreren aufeinander folgenden Untersuchungen mit, dass durch Erhitzen von Kohlenwasserstoffen (durch pyrogene Reaction) unter Anderem auch Anthracen entstehe. Später kam er selbst sowie FRITZSCHE zu wiederholten Malen auf denselben Gegenstand zurück. (Man vergl. hierüber *C.-Bl. 1866. 289, 577, 830, 886; 1867. 440, 529, 817, 823, 833, 1057; 1868. 60, 257, 398, 953; 1869. 408.)* In der zuletzt citirten Abhandlung erwähnt FRITZSCHE, dass der von ihm früher als Anthracen beschriebene Kohlenwasserstoff als ein Gemenge zweier Körper anzusehen sei, die er Photen ($C_{14}H_{10}$) und Phosen nannte. Endlich fanden die Verff. bereits im Jahre 1868, dass aus dem Alizarin durch Reduction ein Kohlenwasserstoff erhalten werden kann, welcher alle Eigenschaften und auch dieselbe Zusammensetzung hat, wie ANDERSON's Anthracen. Da nun dieses sowie FRITZSCHE's Photen kaum von einander abweichen (Schmelzpunkt nach ANDERSON 213°, nach FRITZSCHE 210°, und auch die Löslichkeitsverhältnisse sowie das Verhalten gegen Reagentien sind gleich); da sich letzteres ferner schon durch die von ANDERSON dargestellten Derivate als ein bestimmtes chemisches Individuum charakterisirt, was auch von Neuem durch die folgenden Untersuchungen der Verff. bestättigt wird: so ergiebt sich, dass die genannten Körper identisch sind, und andrerseits, dass DUMAS und LAURENT ein Gemenge verschiedener Körper unter den Händen gehabt haben. Das Anthracen krystallisirt je nach dem Grade der Reinheit in kleineren oder grösseren Tafeln, die dem monoklinoëdrischen Systeme angehören; ist in siedendem Benzol ziemlich leicht, in kaltem weniger, in Ligroin noch weniger löslich, als in Benzol; schmilzt bei 213°, destillirt etwas über 368°, beginnt schon unterhalb des Schmelzpunktes in Blättchen zu sublimiren; liefert mit Pikrinsäure erwärmt die charakteristischen rothen Nadeln, mit einer Lösung von Dinitroanthrachinon in Benzol übergossen violette Tafeln (FRITZSCHE). Ueber das Verhalten zu Reductionsmitteln, Brom, Chlor und oxydirende Substanzen s. w. u. Aus der kalt gesättigten Benzollösung scheiden sich im Sonnenlicht Tafeln von Paraanthracen (Paraphosen, FRITZSCHE) aus, die in Benzol, Aether und Alkohol sehr schwer löslich sind, bei 244° schmelzen und wieder in Anthracen übergehen, und weder durch rohe Salpetersäure noch durch Brom verändert werden. Die Darstellung des Anthracens ist schon von

ANDERSON und BERTHELOT ausführlich beschrieben; da es neuerlich im Grossen bereitet wird, so sind die Chemiker dieser ausserordentlich mühsamen Arbeit überhoben (*vergl. C.-Bl. 1870. 411.*). Gereinigt wird es durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Ligroin; sind die so erhaltenen Krystalle noch gelb; so sublimirt man es entweder bei möglichst niedriger Temperatur und wäscht die anhaftende gelbe Substanz mit Aether aus, oder man löst es (nach FRITZSCHE) in heissem Benzol und bleicht es durch directes Sonnenlicht. Die so erhaltenen Krystalle zeigen die schon von FRITZSCHE beschriebene prachtvolle blaue Fluorescenz; indess entsteht hierbei leicht Paraanthracen.

II. *Hydrüre des Anthracens.* — 1) *Anthracendihydrür*, $C_{14}H_{12}$, entsteht: a) bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Anthracen, b) bei der Reduction desselben durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung. a) Anthracen wird mit $^1/_4$ amorphem Phosphor und etwa 5 wässriger JH (127° Siedep.) in einer zugeschmolzenen Röhre 10—12 Stunden lang auf 160—170° erhitzt, wobei wenig Jodwasserstoffsäure entsteht; der neu entstandene Kohlenwasserstoff wird von der anhängenden Jodwasserstoffsäure befreit, in Alkohol gelöst, filtrirt und durch Umkrystalliren aus Alkohol oder durch Destillation gereinigt. — b) Anthracen wird mit etwa 10 Alkohol (95 p. C.) in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler erwärmt und nach und nach mit Stücken von Natriumamalgam versetzt; von Zeit zu Zeit neutralisirt man durch eine Säure. Dies wird so lange fortgesetzt, bis eine Probe den Schmelzpunkt 106° zeigt oder mit Pikrinsäure und Benzol erwärmt keine rothe Färbung mehr giebt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Hydrür zum grössten Theile; der Rest wird durch Abdestilliren des Alkohols gewonnen. Umkrystallisiren ist kaum nöthig. Die Analyse ergab: 93,25 C und 6,70 H; 93,10 C und 6,86 H; 93,38 C und 6,67 H (ber. 93,33 C und 6,67 H). Krystallisirt (häufig dem Naphtalin ähnlich) in monoklinoëdrischen Tafeln (nach der Basis c = 0P begrenzt durch das Prisma p = ∞P und ein hinteres Hemidoma x = —P∞, nach welchem die Krystalle spalten. Winkel (ungefähr) p : p (vorn) = 82° 20′, p : c = 105° 20′, x : c = 108° 30′ GROTH), schmilzt bei 106° und beginnt hier zu sublimiren, destillirt bei 305° (uncorr.) unzersetzt; von eigenthümlichem Geruche; in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol reichlich löslich, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen sehr leicht und auch schon mit Alkoholdämpfen; seine Lösungen fluoresciren blau. Giebt mit Pikrinsäure in Benzol und Alkohol keine rothe Färbung. In der Hitze wird es in Anthracen und Wasserstoff zersetzt. Diese Zersetzung erfolgt, wenn man die Substanz in das geschlossene Ende einer Verbrennungsröhre, deren mittlerer 1′ langer Theil mit Glasstücken angefüllt ist, bringt und nachdem diese zur schwachen Rothgluth erhitzt sind, das Dihydrür langsam überdestillirt. In dem vorderen, kalten Theil der Röhre setzt sich das Anthracen ab (Schmelzp. 213°; Analyse: 94,5 C, 5,9 H; ber. 94,4 C, 5,6 H), während der Wasserstoff entweicht. Die Spaltung erfolgt also analog der des Naphtalindihydrürs (BERTHELOT): $C_{14}H_{12} = C_{14}H_{10} + H_2$. — Auch durch Schwefelsäure wird Anthracen regenerirt. Beim Erwärmen des Dihydrürs mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° entweicht schweflige Säure, während jenes sich löst und aus der Lösung durch Wasser abgeschieden werden kann. Die Schwefelsäure wirkt somit als Oxydationsmittel: $C_{14}H_{12} + SO_4H_2 = C_{14}H_{10} + 2H_2O + SO_2$. — Brom giebt Dibromanthracen, kein Bromderivat des Anthracendihydrürs. Am besten verläuft die Reaction, wenn man auf 1 Mol. Dihydrür (in Schwefelkohlenstoff gelöst) 3 Mol. Brom nimmt; es entweichen reichliche Mengen Bromwasserstoff. Das Dibromanthracen stimmt in jeder Beziehung mit dem (unten beschriebenen) direct aus Anthracen gewonnenen überein (gef. 49,95 C, 2,58 H, 47,43 Br; ber. nach der Formel $C_{14}H_8Br_2$: 50,00 C, 2,38 H, 47,62 Br) Die Substitution erfolgt nach: $C_{14}H_{10},H_2 + 3\ Br_2 = C_{14}H_8Br_2 + 4\ BrH$. Chromsaures Kali und Schwefelsäure oxydiren das Dihydrür zu Anthrachinon, welches mit dem weiter unten zu beschreibenden identisch ist. Salpetersäure giebt Anthrachinon und Nitroproducte, unter diesen das Dinitroanthrachinon (FRITZSCHE's Reaction). Zur Oxydation sind 4 O nöthig: $C_{14}H_{12} + 4\ O = C_{14}H_8(O_2)'' + 2\ H_2O$. — Natriumamalgam giebt höchstens Spuren einer wasserstoffreicheren Verbindung, wogegen Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) bei 200—220° Anthracenhexahydrür bildet. Jod wirkt nicht verändernd ein.

Diesen Reactionen zufolge zeigt das Anthracendihydrür eine grosse Uebereinstimmung mit den sogenannten Additionsproducten der aromatischen Reihe, deren Entstehung bekanntlich GRÄBE dadurch erklärt, dass die doppelten Bindungen je zweier Kohlenstoffatome in einfache übergeführt und die dadurch entstandenen Lücken durch H ersetzt werden (*C.-Bl. 1870. 280*); daher ist der Name Anthracendihydrür gewählt. Bei der Rückbildung des Anthracens würde dann die doppelte

Bindung der zwei Kohlenstoffatome wiederhergestellt. Der Verf. erinnert hierbei an das dem Anthracendihydrür isomere *Stilben*, dessen rationelle Formel nach LIMPRICHT u. SCHWANERT $C_6H_5 - CH = CH - C_6H_5$ ist, und sich in vielen Beziehungen wie das Aethylen verhält. Es nimmt direct 2 At. Brom auf und gibt Stilbenbromid, während dem Anthracendihydrür durch Brom Wasserstoff entzogen wird. Durch Oxydationsmittel wird das Molekül des Stilbens gespalten und es entsteht Bittermandelöl und Benzoësäure; Anthracendihydrür dagegen gibt Anthrachinon.

2) *Anthracenhexahydrür* $C_{14}H_{16}$. Entsteht durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Dihydrür, ist aber schwer in grösseren Mengen darzustellen, da die zugeschmolzenen Röhren infolge des dabei entstehenden Phosphorwasserstoffs häufig explodiren. Das Dihydrür wird mit $^1/_4$—$^1/_3$ amorphem Phosphor und 5 JH (127° Siedep.) in geschlossenen Röhren 10—12 Stunden lang auf 200—220° erhitzt, das Product mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, filtrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand zwischen Fliesspapier abgepresst und dann durch Destillation rectificirt, wobei man das bei 290° Siedende getrennt auffängt (gef. 91,09—90,47 C, 8,88—8,96 H; ber. 91,29 C, 8,71 H). Zeigt in seinen physikalischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Dihydrür, krystallisirt in Blättchen und ist in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich; zerfällt durch Erhitzen wie jenes in Anthracen und Wasserstoff; ist gegen Salpetersäure indess beständiger. Der obigen Anschauung entsprechend entsteht das Hexabromür aus dem Anthracen durch Ueberführung der doppelten Bindung dreier Paare C in die einfache und Ausfüllung der Lücken durch 6 H.

III. *Bromderivate des Anthracens.* — ANDERSON hat bei der Einwirkung von Brom auf Anthracen zwei Derivate erhalten, denen er die Formel $C_{14}H_{10}Br_6$ u. $C_{14}H_8Br_4$ gab; die Verf. haben indess die schon von BERTHELOT ausgesprochene Vermuthung, dass diese beiden Verbindungen wohl zwei Atome Wasserstoff weniger enthalten möchten, bestätigt gefunden; ausserdem haben sie noch ein Di- und ein Tribromanthracen dargestellt, ein Monobromanthracen konnte nicht erhalten werden.

1) *Dibromanthracen*, $C_{14}H_8Br_2$. Entsteht durch Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Anthracen als einziges Substitutionsproduct. Man löst das A., lässt die berechnete Menge Brom langsam zutropfen und gewinnt die Bromverbindung durch Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs. Durch Umkrystallisiren aus Toluol oder Xylol erhält man sie krystallisirt (gef. 49,7 C, 2,56 H, 47,93 u. 47,99 Br; ber. 50,00 C, 2,38 H, 47,62 Br). Schöne goldgelbe Nadeln, in Alkohol und Aether sehr schwer, in Benzol, namentlich beim Erwärmen reichlicher, noch leichter in Toluol und Xylol löslich; Schmelzpunkt 221°; sublimirt in langen gelben Nadeln. Alkoholische Kalilauge regenerirt bei 160—170° im geschlossenen Rohr Anthracen, wobei sich als Nebenproduct Aldehyd und Essigsäure bildet, vielleicht nach der Gleichung $C_{14}H_8Br_2 + 2\ KHO + C_2H_6O = C_{14}H_{10} + 2\ BrK + 2\ C_2H_4O_2 + H_2O$. Auch beim Glühen mit gebranntem Kalk oder mit Natronkalk in einer Verbrennungsröhre bildet sich Anthracen. Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure) führen das Dibromanthracen in Anthrachinon über, wobei Brom entweicht: $C_{14}H_8Br_2 + O_2 = C_{14}H_8O_2 + Br_2$.

2) *Dibromanthracentetrabromid*, $C_{14}H_8Br_2,Br_4$. Diese schon von ANDERSON dargestellte und Hexabromanthracen genannte Verbindung entsteht durch Einwirkung von Brom auf sehr fein vertheiltes Anthracen bei gewöhnlicher Temperatur, wobei reichliche Mengen Bromwasserstoff entweichen; besser noch durch Einwirkung von dampfförmigem Brom auf Dibromanthracen. Die Entstehung aus Anthracen ist $C_{14}H_{10} + 8\ Br = C_{14}H_8Br_2,\ Br_4 + 2\ BrH$. — Um die Verbindung aus Dibromanthracen darzustellen, breitet man dieses auf einer Glasplatte aus und setzt dieselbe nebst einem Schälchen mit der entsprechenden Menge (4 Br auf 1 Mol. Dibromanthracen) unter eine Glasglocke. Die Absorption erfolgt rasch; man reinigt durch Waschen mit kaltem Aether u. Umkrystallisiren aus Benzol (gef. 25,28 u. 25,89 C, 1,30 u. 1,36 H, 73,24 Br. [ANDERSON gef. 25,69 C, 1,63 H, 72,33 Br]; ber. nach $C_{14}H_8Br_6$: 25,60 C, 1,22 H, 73,17 Br; nach $C_{14}H_{10}Br_6$: 25,53 C, 1,52 H, 72,95 Br). Krystallisirt in harten, dicken, farblosen Tafeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, Alkohol und kaltem, reichlicher in siedendem Benzol; schmilzt zwischen 170 und 180° (ANDERSON 182°), unter Zersetzung: $C_{14}H_8Br_6 = C_{14}H_7Br_3 + BrH + 2\ Br$. Geht beim Behandeln mit alkoholischem Kali unter Verlust von 2 BrH in Tetrabromanthracen über. $C_{14}H_8Br_6 + 2\ KHO = C_{14}H_6Br_4 + 2\ KBr + 2\ H_2O$.

3) *Tribromanthracen*, $C_{14}H_7Br_3$. Entsteht wie erwähnt, durch Erwärmen der vorigen Verbindung auf 200°, Lösen u. Umkrystallisiren aus Benzol (gef. 39,86 C, 1,70 H, 58,01 Br; ber. 40,48 C, 1,69 H, 57,83 Br). Krystallisirt in gelben Nadeln, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol; schmilzt bei 160°, sublimirt in Nadeln, durch Erwärmen mit starker Salpetersäure (1,4 spec. Gew.), oder besser mit Eisessig und

Chromsäure entsteht Bromanthrachinon (s. u.). Es nimmt unter denselben Bedingungen, wie das Dibromanthrachinon 4 Br auf, doch ist diese Reaction vom Verf. noch nicht genauer studirt worden.

4) *Tetrabromanthracen*, $C_{14}H_6Br_4$. Entsteht (ANDERSON) durch Einwirkung von Kali auf Dibromanthracentetrabromid. Sehr ähnlich mit dem Dibromanthracen, in Wasser u. Aether sehr schwer löslich, in Benzol reichlicher, besser in den höher siedenden Kohlenwasserstoffen, wie Xylol. Schmelzp. 254° (ANDERSON 238°) (gef. 33,94 C, 1,30 H, 64,60 Br. und 33,82 C, 1,32 H. [ANDERSON: 34,02 C, 1,57 H]; ber. nach $C_{14}H_6Br_4$: 34,01 C, 1,21 H, 64,78 Br). Oxydationsmittel (Chromsäure in Eisessig oder Salpetersäure) geben Dibromanthrachinon (s. u.).

IV. *Chlorderivate des Anthracens.* 1) *Dichloranthracen*, $C_{14}H_8Cl_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Anthracen bei 100°, sowie bei längerem Stehen des letzteren in einer Chloratmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur. Gelbe Krystallblättchen, leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether; die Lösungen, besonders die alkoholischen, zeigen eine wundervolle blaue Fluorescenz; Schmelzpunkt 205°; sublimirt in kleinen Nadeln (gef. 67,70 C, 3,35 H, 29,25 Cl; ber. 68,01 C, 3,24 H, 28,75 Cl). Oxydationsmittel geben Anthrachinon. — 2) *Tetrachloranthracen*, $C_{14}H_6Cl_4$. Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Anthracen bei 170—180°. Sternförmig gruppirte goldgelbe Nadeln, wenig löslich in Alkohol, reichlicher in heissem Benzol, Schmelzpunkt 220°. (gef. 53,25 C, 2,06 H, 45,32 Cl; ber. 53,16 C, 1,90 H, 44,94 Cl). Salpetersäure giebt Dichloranthrachinon.

V. *Anthrachinon*, $C_{14}H_8(O_2)''$. Die Verff. haben bekanntlich dem Oxydationsproducte des Anthracens, welches schon von LAURENT dargestellt u. mit ANDERSON's Oxanthracen (Oxyphoten, FRITZSCHE) identisch ist, den Namen Anthrachinon gegeben, weil es sich zum Anthracen wie das Chinon zum Benzol verhält. Das Anthracen nimmt bei der Oxydation an Stelle zweier Atome Wasserstoff zwei Atome Sauerstoff auf, welche letzteren, da sie den ersteren äquivalent sein müssen, als unter sich einfach gebunden anzunehmen sind. Das durch Eintritt zweier Hydroxyle entstehende Alizarin ist sowohl in seinem Verhalten mit der Chloroxynaphtalinsäure, wie mit der Chloranilsäure analog. Zur Darstellung geringer Mengen löst man Anthracen in heissem Eisessig und setzt Chromsäure zu, so lange noch Reduction stattfindet; dann scheidet man durch Wasser das in Lösung befindliche Product und reinigt durch Destillation oder Sublimation. Statt freier Chromsäure kann man auch chromsaures Kali mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure anwenden. In diesem Falle unterstützt man die Reaction zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser und destillirt die abgeschiedene gut ausgewaschene und getrocknete Masse (gef 80,86 C und 3,88 H; 80,55 C und 3,89 H; ber. 80,77 C und 3,85 H). Schöne gelbe Nadeln, zuweilen dunkelgoldgelbe dicke Säulen, sehr wenig löslich in Aether und Alkohol, etwas reichlicher in siedendem Benzol, wenig in kaltem; Schmelzpunkt 273° (uncorr.). Widersteht den *Oxydationsmitteln* mit grosser Energie, wird von alkoholischem Kali selbst bei 200° noch nicht angegriffen, durch schmelzendes Kali nicht verändert. Brom wirkt erst nach längerem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° und giebt Dibromanthrachinon. Auch gegen *Reductionsmittel* ist es ziemlich beständig, wenigstens beständiger als die Chinone des Benzols und Naphtalins. Jodwasserstoffsäure (127° Siedep.) mit Anthrachinon und etwas gelbem Phosphor im geschlossenen Rohre auf 150° einige Stunden lang erhitzt, giebt farblose Blättchen, welche nicht Dioxyanthracen, sondern Anthracen mit etwas Anthracendihydrür vermengt sind. Leicht dagegen gelingt die Reduction durch Zinkstaub, was schon FRITZSCHE beobachtet hat. Am vollständigsten geschieht diese Umwandlung, wenn man das Anthrachinon (mit etwa dem 10fachen Gewichte Zinkstaub gemengt) in eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre bringt, eine Schicht Zinkstaub vorlegt und dann wie bei der Elementaranalyse langsam mit dem Erhitzen von vorn nach rückwärts geht und bis zur schwachen Rothgluth erhitzt. Die Wirkung des Zinkstaubes beruht darauf, dass er infolge seines Gehaltes an Zinkoxydhydrat beim Glühen grosse Mengen Wasserstoff liefert: $C_{14}H_8(O_2)'' + H_2 + 2\,Zn = C_{14}H_{10} + 2\,ZnO$.

1) *Dinitroanthrachinon* (Oxydinitrophoten, FRITZSCHE's Reactiv) $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. Entsteht neben Anthrachinon beim Behandeln von Anthracen mit verdünnter Salpetersäure. Verf. bestätigten in Bezug auf die Eigenschaften dieses Körpers alle Angaben von FRITZSCHE vollständig.

2) *Dibromanthrachinon*, $C_{14}H_6Br_2(O_2)''$. Entsteht a) durch directe Einwirkung von Brom auf Anthrachinon bei 100°; b) durch Erwärmen von Tetrabromanthracen mit chromsaurem Kali und Salpetersäure. a) Man schmilzt die berechneten Mengen beider Substanzen in einer Röhre, mischt gut und erwärmt im Wasserbade, bis alles Brom verschwunden ist; dann krystallisirt man den Röhreninhalt aus Benzol um; b) 1 Tetrabromanthracen, 2 chromsaures Kali und 5—6 farblose Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. werden in einem geräumigen Kolben erwärmt. Nach Vollendung der Reaction wird mit Wasser verdünnt, die hellgelb gewordene Masse auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisirt (gef. 45,28 C, 1,68 H, 43,74 Br; ber. 45,90 C, 1,61 H, 43,72 Br). Hellgelbe Nadeln, sublimirbar, in Alkohol sehr wenig, in Benzol und Chloroform leichter löslich. Tauscht beim Erwärmen mit Kalihydrat über 200° das Brom gegen Hydroxyl aus und wird zu Alizarin, welches sich mit 2 Mol. Kali zu alizarinsaurem Kali verbindet:

$$\underset{\text{Dibromanthrachinon}}{C_{14}H_6Br_2(O_2)''} + 2\,KHO = \underset{\text{Alizarin}}{C_{14}H_6(OH)_2(O_2)''} + 2\,KBr$$

ganz wie:

$$\underset{\text{Chloranil}}{C_6Cl_4(O_2)''} + 2\,KHO = \underset{\text{Chloranilsäure}}{C_6Cl_2(OH)_2(O_2)''} + 2\,KCl$$

3. *Monobromanthrachinon*, $C_{14}H_7Br(O_2)''$. Entsteht aus Tribromanthracen genau so, wie das vorige aus Tetrabromanthracen (gef. 57,80 C, 2,50 H, 28,16 Br; ber. 58,53 C, 2,44 H, 27,87 Br). Hellgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 178°, sublimirbar, in Alkohol wenig, in heissem Benzol reichlich, in kaltem kaum löslich. Giebt mit Kalihydrat Alizarin und verhält sich darin ähnlich wie das Trichlorchinon:

$$\underset{\text{Trichlorchinon}}{C_6HCl_3(O_2)''} + KHO + H_2O = \underset{\text{Chloranilsäure}}{C_6Cl_2(OH)_2(O_2)''} + KCl + H_2$$

$$\underset{\text{Bromanthrachinon}}{C_{14}H_7Br(O_2)''} + KHO + H_2O = \underset{\text{Alizarin}}{C_{14}H_6(OH)_2(O_2)''} + KBr + H_2$$

4) *Dichloranthrachinon*. $C_{14}H_6Cl_2(O_2)''$. Entsteht ganz ähnlich wie das Dichloranthrachinon aus Tetrachloranthracen durch Chromsäure und Eisessig oder durch Salpetersäure. Die Verbindung konnte nicht ganz rein erhalten werden (gef. 27,5 Cl; ber. 25,6 Cl). Gleicht den entsprechenden Bromverbindungen vollkommen; krystallisirt in gelben Nadeln, ist ziemlich schwer in Benzol, schwer in Alkohol und Aether löslich.

VI. *Alizarin*, $C_{14}H_6\begin{cases}(O_2)''\\(OH)_2\end{cases}$. Die chemische Zusammensetzung des natürlichen Alizarins ist lange Zeit hindurch nicht mit Sicherheit bekannt gewesen, was dadurch erklärlich wird, dass selbst die besten Präparate des Handels immer nur wenig Procente an Farbstoff enthalten. So blieb trotz der grossen Menge Krapp das reine Alizarin eine Seltenheit. Erst Strecker stellte auf Grund von scharf stimmenden Analysen die richtige Formel für diese Körper, $C_{14}H_8O_4$, auf und zwar kurze Zeit vor der ersten Veröffentlichung der Verff. (*C.-Bl. 1868. 948*). Diese entschieden sich schon damals für dieselbe Formel und sprachen die Ansicht aus, dass das Alizarin als Dioxyanthrachinon aufzufassen sei, was sich durch künstliche Darstellung des Stoffes durch Einführung zweier Hydroxyle in Anthrachinon bestätigt hat. — Die Frage, ob das Alizarin in der Krappwurzel fertig gebildet vorkommt oder nicht, wurde zuerst durch Rochleder entschieden, welcher das Glykosid des Alizarins, die *Ruberythrinsäure*, aus der Wurzel abschied. Als die richtige Formel derselben nahmen die Verf. nicht $C_{56}H_{31}O_{31}$ Rochl. oder $C_{52}H_{24}O_{27}$ Schunck, sondern $C_{26}H_{28}O_{14}$ (gef. 54,54 C und 5,16 H Rochl., 54,83 C, 5,55 H Schunck; ber. 55,32 u. 4,98 H) an, welche das Zerfallen in Alizarin und Zucker durch die Aufnahme von Wasser leicht erklärt:

$$\underset{\text{Ruberythrinsäure}}{C_{14}H_6(O_2)''\begin{cases}O-C_6H_6(OH)_5\\O-C_6H_6(OH)_5\end{cases}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Alizarin}}{C_{14}H_6(O_2)''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}} + \underset{\text{Zucker}}{2\,C_6H_6(OH)_6}$$

Wichtig ist die Entdeckung von Schunck, dass die Ruberythrinsäure mit schwefliger Säure erwärmt erst bei 100° in Alizarin und Zucker zerfällt, während das Glykosid des Purpurins schon bei 50—60° in Purpurin und Zucker gespalten wird. Hierauf hat er eine Methode zur Trennung von Purpurin und Alizarin in den frischen Krappauszügen gegründet.

Durch Reduction mittels Zinkstaub nach der beim Anthrachinon angegebenen Methode geht das Alizarin in Anthracen über (nur muss man die 30—50fache Gewichtsmenge von Zinkstaub zur Mischung anwenden) welches sich in nichts von dem aus Steinkohlentheer gewonnenen Anthracen

unterscheidet. Die Ansicht FRITZSCHE's, dass das Anthracen aus Alizarin und zwei isomeren Kohlenwasserstoffen, Phosen und Photen bestehe, halten die Verff. für nicht richtig, sondern führen die Erscheinung, durch welche FRITZSCHE seine Ansicht begründete (*C.-Bl. 1869. 408.*) auf eine Beimengung fremder Substanzen zurück. Solche finden sich immer neben dem Alizarin.

Die *Salze und Aether des Alizarins* sind schon von SCHUNCK, WOLF, STRECKER und SCHÜTZENBERGER untersucht und beschrieben. Die Verff. zeigen durch Reproduction der von diesen Chemikern erhaltenen analytischen Resultate, dass dieselben gut mit der neuen Formel $\mathrm{C_{14}H_8O_4}$ übereinstimmen.

Künstliches Alizarin entsteht, wie schon erwähnt, durch Eindicken von Dibromanthrachinon mit concentrirter Kalilauge (sowie auch Monobromanthrachinon oder Dichloranthrachinon). Man mischt die 3—4fache Menge Kalihydrat und soviel Wasser, dass sich letzteres bei gelindem Erwärmen löst; dann erwärmt man in einem Oelbade auf 250—270°, bis die Färbung nicht mehr an Intensität zunimmt und eine herausgenommene Probe sich mit violetter Farbe löst. Die Schmelze wird hierauf mit Wasser übergossen, filtrirt und durch eine Säure zersetzt, worauf sich das Alizarin in Flocken ausscheidet. Dieses wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Sublimiren gereinigt (gef. 69,64 C und 3,52 H, 70,25 C und 3,43 H; ber. 70,00 C und 3,33 H).

Ueber die andere Darstellungsweise des künstlichen Alizarins aus Anthracen vergl. *C.-Bl. 1870. 293.*

VII. *Purpurin*, $\mathrm{C_{14}H_5(O_2)''(OH)_3}$. Dieses ist wie das Alizarin ein Chinon: *Oxyalizarin* oder *Trioxyanthracen*, was durch obige Formel ausgedrückt ist. Es geht durch Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen über. In der Krappwurzel kommt es ebenfalls nicht frei, sondern als Glykosid vor, welches bis jetzt indess noch nicht isolirt werden konnte, da es weit weniger beständig ist, als die Ruberythrinsäure.

VIII. *Pseudopurpurin*, $\mathrm{C_{14}H_4(O_2)''(OH)_4}$. Diese von SCHÜTZENBERGER und SCHIFFERT aus dem käuflichen Purpurin isolirte Verbindung erhielt von den genannten Chemikern die Formel $\mathrm{C_{20}H_{12}O_9}$ beigelegt; doch entschieden sich Verff. für die obige, welche genügend mit den Analysen übereinstimmt (gef. von SCHÜTZENBERGER und SCHIFFERT: 61,31 C u. 2,98 H; 61,23 C u. 3,04 H; 61,23 C u. 3,16 H; 60,73 C u. 2,95 H; 60,42 C u. 2,76 H; ber. für $\mathrm{C_{14}H_8O_6}$: 61,76 C u. 2,94 H; für $\mathrm{C_{20}H_{12}O_9}$: 60,61 C u. 3,03 H.). (Schluss folgt).

Kleine Mittheilungen.

Zur Erkennung einer Vermischung von **Soda- und Glaubersalzkrystallen** empfiehlt HAGER eine Lösung von 1—2 Th. Quecksilberchlorid in 100 Th. Weingeist von 80 p. c. Man breitet die fraglichen Krystalle in einer flachen Schale so aus, dass sie etwa 1/2 Centim. von einander entfernt liegen und giesst obige Lösung darüber. Die Sodakrystalle färben sich rasch rothbraun, während die Glaubersalzkrystalle unverändert bleiben. (*Pharm. Centralhalle 1870. 10.*)

Generatorfeuerung. Die Zusammensetzung der Generatorgase, welche in der Pariser Gasanstalt zu Vaugirard erhalten werden, bestehen nach einer Mittheilung von NEHSE aus einem Gemenge von Kohlenoxyd und Stickstoff, nebst geringen Mengen Kohlensäure. (2—4 p. c.). Gas durch unvollkommene Verbrennung der Steinkohlen erzeugt, hatte im Mittel die Zusammensetzung 23,7 Kohlenoxyd, 8 Wasserstoff, 2,2 Kohlenwasserstoff, 4,1 Kohlensäure, 61,5 Stickstoff, 0,4 Sauerstoff. Der hohe Gehalt an Wasserstoff erklärt sich dadurch, dass Wasser unter die Roste zugeführt wird, welches durch die strahlende Wärme des Feuers in Dampfform mit der Luft dem glühenden Brennstoffe zugeführt wird, und sich in Berührung mit demselben zu Wasserstoff u. Kohlenoxyd umsetzt. (*Techn. Blätter II. 69.*).

Analyse von Bodenwässern; von TH. SCHLÖSING. Verf. extrahirte verschiedene Bodenarten mit Wasser der Art, dass er je 30—35 Kilogr. frisch vom Felde genommenen, zerkrümelten Boden in einem mit Ablaufrohr versehenen Gefässe auf künstliche Weise beregnen liess. Sein Apparat gestattete ihm, den Regen mit jeder beliebigen Langsamkeit darauf fallen zu lassen (z. B. innerhalb 24 Stunden 1/2 Liter); dabei war die Durchfeuchtung des Bodens so gleichmässig, dass sich die Grenzlinie der Feuchtigkeit während ihres Herabrückens fortwährend horizontal hielt, was mitunter 3, 4 und selbst 8 Tage dauern konnte. Ferner war der Apparat so eingerichtet, dass man die im Erdboden eingeschlossene Luft analysiren oder eine Luft mit beliebigem und bestimmten Kohlensäuregehalte darin circuliren lassen konnte, u. dass man im Stande war, die Wasser bei Abschluss der Luft zu sammeln, wodurch man jeden Verlust von Kohlensäure und solcher Substanzen, die durch

dieselbe in Lösung erhalten werden, vermied. Die freie oder in Form von Dicarbonaten gebundene Kohlensäure wurde durch blosses Sieden, die in Form von neutralen Salzen vorhandene nach Zusatz einer Säure bestimmt. Der Verf. erwähnt die Beobachtung, dass gelöste Kieselsäure theilweise den kohlensauren Kalk und die kohlensaure Magnesia zersetzt. Daraus folgt, dass der Gehalt an freier Kohlensäure, wenn man das Sieden sehr lange fortsetzt, etwas zu hoch ausfällt Folgendes sind die untersuchten Erden:

A. Feld von Boulogne (Seine) [1. cultivirt, ungedüngt, Tabak seit 10 Jahren; 2. gedüngt mit Salpeter, Asche und Compost, Tabak]. B. Feld von Issy (Seine); [3. Ernte 1869: 39 Hectol. Getreide; 4. dasselbe; 5. do., 18 Tage lang reine Luft durchgeleitet; 6. do., 12 Tage lang Luft mit 24 p. c. CO_2 durchgeleitet]. C. [7. Feld von Neauphle-le-Cchateau (Seine et Oise)]. D. Anderes Feld von Neauphle; [8. Ernte 1869: 28 Hectol. Getreide; 9. do.]. E. Anderes Feld von Neauphle; [10. Ernte 1869: 73 Hectol. Hafer; 11. do., 13 Tage lang Luft mit 13 p. c. CO_2 durchgeleitet; 12. Boden Nr. 10 nach einem ersten Deplacement 6 Tage lang Luft mit 25 p. c. Kohle hindurch geleitet; 13. do.]. F. Anderes Feld von Neauphle; Ernte: 34 Hectol. Getreide [14. u. 15]. G. Anderes Feld von Neauphle; [16. Ernte: 35 Hectol. Getreide; 17. Boden Nr. 16 nach einem ersten Deplacement 7 Tage lang Luft mit 23 p. c. Kohlensäure durchgeleitet; 18. do.].

Boden	Feuchtigkeit	Gehalt der Luft an Kohlensäure p. c.	Kohlensäure erstes Sieden	Kohlensäure zweites Sieden	1 Liter Lösung enthält Milligramm: Ammoniak	Organische Substanz	Salpetersäure	Chlor	Schwefelsäure	Phosphorsäure und Eisen	Kieselsäure	Kalk	Magnesia	Kali	Natron
1	19,1	0,49	45,5	72,5	,,	37,5	305	7,4	57,9	0,8	29,1	264,2	13,5	6,9	7,[illegible]
2.	18,8	0,54	91,3	107,9	,,	89,9	332,4	6,7	74,5	2,0	32	227,2	20,2	156,8	14,3
3.	21,4	1,40	,,	,,	2,4	,,	154,4	6,7	24,3	,,	18,9	309,1	,,	,,	,,
4.	15,85	2,56	251	280	,,	64,1	56,8	5,6	49,9	0	26	800,8	20,8	2,8	27
5.	15,85	0,15	58,8	57,6	,,	57,8	152,4	18,9	56,2	0	21	177,6	12,1	0,8	27,[illegible]
6.	15,85	24,0	925	512,5	,,	87,3	230,6	12,1	49,8	0	33,6	694,1	46,7	2,6	38,5
7.	21,8	1,37	194,3	178,7	0,3	,,	15	5,1	13,9	,,	52,9	217,6	18,7	11,8	26,5
8.	18,7	0,72	134,6	103,2	0	,,	135	12,2	11,55	,,	48,4	804,8	15,1	0	24,2
9	16,25	,,	,,	,,	,,	47,3	573	39,2	36,3	0,5	23,3	414,1	35,2	2,9	18,[illegible]
10.	18,25	0,9	110,6	67,4	0	36,8	362	35,2	39	0,5	22,6	300,9	19,6	4,8	29,8
11.	18,25	13,0	500,4	260	0,7	54,7	428	30,3	28,9	0,7	40,5	538	32,3	5,4	37,[illegible]
12.	gesättigt	25,0	720,8	308,7	,,	51,8	456	32,2	52	1,4	47	608,7	33,9	4,9	42,5
13.	15,25	,,	,,	,,	,,	24	593,4	46,1	46,3	0,5	32	399,2	25,3	3	37,2
14.	19,75	1,5	178,1	157,1	0,8	47,3	99,8	12,6	27,8	1,5	31	241,9	17,9	5,1	21,[illegible]
15.	15,35	1,09	104,8	92,2	,,	30,9	463,2	26	48,7	0,7	29,3	353,9	21,9	2,7	26,3
16.	19,6	2,1	106,6	88,7	0,46	32,6	83	17,3	22,2	0,8	31,6	131,8	16,6	5,1	21,4
17.	gesättigt	23,0	691	335	,,	79,3	,,	15,7	30,6	,,	48,5	336,1	46,4	5,4	37,3
18.	15,6	1,38	49,4	34,3	,,	30,9	555,4	31,7	39,7	0,2	23,3	311,4	33,6	3,4	36.

Compt. rend. LXX. 98.)

Technische Notizen.

Apparat zur Kälteerzeugung mittels Ammoniak von Mort und Nicolle. Derselbe unterscheidet sich vom Carré'schen dadurch, dass man nicht flüssiges Ammoniak anwendet, sondern eine cencentrirte wässrige Lösung aus welcher man durch Verringerung des Druckes das Ammoniakgas abdunsten lässt. Dadurch werden die Uebelstände vermieden, welche mit der Verflüssigung des Ammoniaks wegen des dazu nöthigen starken Druckes verbunden waren. (*Mechan. Mag. 1870. 189; Polyt. Centralbl. 1870. 902.*).

Zur **Entdeckung von Blauholzfarbstoff** in Rothwein taucht man nach Lapeyrère einen mit concentrirter Lösung von essigsaurem Kupferoxyd getränkten Streifen Papier in den Wein; ist Hämatein in demselben enthalten, so wird das Kupfer blauviolett, ist es rein, so nimmt es eine graue oder höchstens röthlichgraue Färbung an. (*Journ. Pharm. Chim.* [*IV.*] *X. 291.*).

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 30. **Chemisches Central-Blatt.** 27. Juli 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 6 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

*J. **Thomsen** folgert aus Untersuchungen über die Wärmeentwickelung beim Mischen von *Kieselsäure mit Flusssäure* (vergl. *C.-Bl. 1870. 193.*), dass der Kieselsäure in wässriger Lösung die der gewöhnlichen Annahme entsprechende Formel, $Si(\Theta H)_4$, zukommt, ferner dass sich die Fluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung gegen die Kieselsäure wie eine einbasische zweiatomige Säure von der Formel $H.Fl_2H$ verhält und dass die normale Verbindung, welche durch die Reaction der Kieselsäure auf die Fluorwasserstoffsäure entsteht, der Formel $Si(Fl_2H)_4$ entspricht; diese Verbindung ist $PtCl_4$ analog. Der Fluorwasserstoff verhält sich gegen Basen wie der Schwefelwasserstoff, er bildet den Verbindungen $Na.SH$ oder $Ba.2SH$ und Ag_2S oder PbS entsprechende Verbindungen, $R_n(Fl_2H)_n$ und R_nFl_n. (*Ber. ch. Ges. III. 593.*) — **L. Henry** beschreibt eine allgemeine *Methode zur Darstellung organischer Chlorbromverbindungen;* sie gründet sich auf die Darstellung von Chlorjodverbindungen aus ungesättigten Körpern und Chlorjod und Verdrängen des Jods aus diesen durch Brom. Das Brom wirkt schon in der Kälte lebhaft auf *Aethylenchlorojodür*, $(\Theta_2H_4)JCl$; wendet man blos ein Atom Br an, so wird blos ein Theil des Aethylenchlorojodürs in Aethylenchlorobromür verwandelt, was Vf. nicht auf die Bildung von Bromjod zurückführt, sondern auf chemisch statische Verhältnisse, wie sie z. B. bei der Bildung der Aether organischer Säuren stattfinden. Wendet man 2—3 mal soviel Brom an, so wird unter starker Wärmeentwickelung, aber ohne Entwickelung von HBr alles Aethylenchlorojodür in Aethylenchlorobromür, $(\Theta_2H_4)BrCl$, übergeführt; man wäscht mit Natronlauge u. s. w. und rectificirt. Das Product ist eine bewegliche, klare, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche, reagirt neutral, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, in Aether u. s. w., sein Dampf verbrennt mit russender, grün gesäumter Flamme. Dichte bei 18° 1,700; Siedep. 107—108°. (Dichte des Aethylenchlorürs, $\Theta_2H_4Cl_2$, 1,247, des Aethylenbromürs 2,1629, Mittel 1,7049; Siedep. des Chlorürs 84,9°, des Bromürs 132,6; Mittel 108,7°). Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung entwickelt es Chloräthylen. Gef. 80,49 und 80,54 Cl + Br, ber. 80,48. — Auf das *Allylchlorjodhydrin*, $(\Theta_3H_5)(\Theta H)ClJ$, wirkt das Brom ebenso wie auf das Aethylenchlorojodür; das entstehende Allylchlorbromhydrin siedet bei 195° und besitzt auch sonst die Eigenschaften des Glycerinchlorbromhydrins. (*Ber. chem. Ges. III. 598; C. r. LXX. 1404.*)

A. W. Hofmann hat den *Sulphomethylaldehyd* einer neuen Untersuchung unterworfen. Uebereinstimmend mit Vf. hat Girard (*C.-Bl. 1870. 241.*) das Silbersalz, $\Theta_3H_6S_3,AgN\Theta_3$, erhalten, dagegen nicht das Salz $\Theta_3H_6S_3,3\,AgN\Theta_3$, sondern nur $\Theta_3H_6S_3.2\,AgN\Theta_3$; auch Vf. selbst hat das Salz mit 3 Mol. Silbernitrat nicht wieder erhalten können. Der Platinverbindung schreibt Girard gleichfalls eine andere Zusammensetzung zu, als Verf., welcher sie als

$2\,C_3H_6S_3,PtCl_4$ (mit 32,14 p. c. Pt) betrachtet, während sie Girard als Verbindung von 2 Mol. dieses Salzes mit dem Platinchlorürsalz, $2\,C_3H_6S_3\,PtCl_2$ (mit 33,3 p. c. Pt) auffasste; in früheren Analysen hat Vf. 32,17—32,35 Pt gefunden, in neueren jedoch 33,20—35,00. Der steigende Platingehalt kann nur von einer Reduction des Platinchlorids zu Platinchlorür herrühren; in der That giebt eine salzsaure Lösung von Platinchlorür mit einer alkoholischen von Sulphomethylaldehyd einen blassgelben Niederschlag, $3\,C_3H_6S_3,2\,PtCl_2$. Girard ertheilt dem Methylsulphaldehyd die Formel $C_2H_4S_2$, Vf. behält aber die von ihm ursprünglich aufgestellte bei, nicht bloss, weil sich die Formeln einfacher gestalten, sondern auch, weil die Dampfdichte derselben besser entspricht; dieselbe ergab sich (im Xylidindampf bei 212°) zu 5 und 5,08, während die Girard'sche Formel 3,19, die Vfs. 4,79 verlangt. — Die Dampfdichte des *Aethylsulphaldehyds* ergab sich zu 6,21 und 6,29, entsprechend der trimolecularen Verbindung $C_6H_{12}S_3$ (ber. 6,27). Der Aethylsulphaldehyd entspricht einerseits dem Paraldehyd, aus welchem er sich nach Vf. mit der grössten Leichtigkeit erhalten lässt, andererseits dem Methylsulphaldehyd, wofür noch die Existenz eines Salzes, $C_6H_{12}S_3,2\,AgNO_3$ (Weidenbusch) spricht. Dagegen steht der starre Methylaldehyd dem Metaldehyd näher als dem Paraldehyd. Der starre Methylaldehyd verwandelt sich beim Vergasen, wie der Aethylmetaldehyd in den normalen Aldehyd, während sich der Paraldehyd unverändert vergasen lässt. Andererseits weicht aber der Aethylmetaldehyd vom Methylmetaldehyd in sofern ab, als sich der Methylmetaldehyd beim Erhitzen vollständig in normalen Aldehyd überführen lässt und beim Erkalten wieder vollständig in den starren Zustand übergeht, während vom vergasten Aethylmetaldehyd stets eine kleine Menge der Rückbildung entgeht, wie sich bei den Dampfdichtebestimmungen in der Barometerleere zeigte; diese ergab 1,69—1,79 (ber. nach C_2H_4O 1,52); beim Erkalten erfüllte sich der obere Theil des Apparates mit langen Nadeln, allein der bei Weitem grössere Theil war und blieb in normalen Aldehyd verwandelt.* *(Ber. ch. Ges. III. 584.)* — **C. Schorlemmer** berichtet über *Derivate des Hexylwasserstoffes*. Vf. *(C.-Bl. 1870. 234.)* hatte gefunden, dass die aus den Sumpfgaskohlenwasserstoffen erhaltenen Alkohole bei der Oxydation neben Säuren mit einer gleichen Anzahl Kohlenstoffatomen auch Acetone liefern, was sich nur dadurch erklären lässt, dass Gemische von primären und secundären Alkoholen vorlagen. Bei der Einwirkung von Chlor auf diese Kohlenwasserstoffe konnten sich daher zugleich primäre und secundäre Chloride bilden. Vf. behandelte daher den Hexylwasserstoff, C_6H_{14}, (aus Steinöl) in der Kälte mit Chlor und erhielt so das von Cahours und Pelouze beschriebene *Hexylchlorid*, $C_6H_{13}Cl$, vom Siedep. 125—126°, neben einer bedeutenden Menge eines bei 126—135° siedenden Productes, aus dem sich keine Verbindung von constantem Siedepunkte isoliren liess, das aber dem niedriger siedenden Producte hartnäckig anhaftet. Das bei 125—126° siedende Chlorid wurde durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig in einen Essigäther verwandelt, der bei 158—162° überging; der Siedepunkt stieg zuletzt bis 170° und nebenbei hatte sich viel Hexylen gebildet. Das bei 126—135° siedende Chlorid lieferte gleichfalls Hexylen und ein bei 160—170° siedendes Acetat. Nach Cahours und Pelouze soll Hexylacetat bei 145° sieden. Die durch Verseifen der verschiedenen Antheile mit weingeistiger Kalilösung erhaltenen Alkohole lassen sich nach dem Trocknen in einen bei Weitem grösseren Antheil vom Siedep. 140—141° und einen kleineren vom Siedepunkte 150—155° trennen. Der bei 140—141° siedende Alkohol war ein *secundärer Hexylalkohol*, nämlich *Methylbutylcarbinol* $(CH_3.C_4H_9).CH.OH$ (gab mit Chromsäure ein Aceton und dieses Buttersäure); ob es mit dem Alkohol identisch, welchen Erlenmeyer und Wanklyn aus Mannit erhielten und der bei der Oxydation dieselben Producte giebt, ist nicht entschieden. Die bei 150—155° siedende Verbindung giebt bei der Oxydation kein Aceton, sondern Capronsäure, ist also ein *primärer Hexylalkohol*. Cahours und Pelouze wollen nur diesen letzten Alkohol erhalten haben. *(Ber. ch. Ges. III. 615.)* — **C. Schorlemmer** erhielt bei der *trocknen Destillation von Sebacinsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$, mit Aetzbaryt neben dem bei 124° siedenden Kohlenwasserstoffe, C_8H_{18}, noch verschiedene andere Producte, worunter *Cetylalkohol*, $C_{16}H_{34}O$ (gef. 79,3 p. c. C und 13,8 H, 78,9 C und 13,9 H; ber. 79,34 C und 14,05 H. Schmelzp. und Erstarrungsp. 49°). Diese Reaction ist um so interessanter, als bekanntlich der Cetylalkohol durch Salpetersäure leicht zu Sebacinsäure oxydirt wird. *(Ber. ch. Ges. III. 616.)* — **Ad. Claus** bestreitet die Auffassung, welche Carius *(C.-Bl. 1870. 338.)* von der Bildung des Dibromchloracetons, $C_3H_2Cl_2Br_2O$, aus Dichlorhydrin und Brom giebt. Es wäre auffällig, wenn sich ein Abkömmling des Acetons ohne Gegenwart von Wasser bilden könnte; es ist kein Grund ersichtlich, die Acetonnatur dieses Körpers anzunehmen, die Ueberführung desselben durch Jodwasserstoff in Dichlorhydrin spricht vielmehr dagegen. Auch widersprechen dieser Annahme die vom Vf. wiederholt gemachten Erfahrungen insofern, als er nie grössere Mengen Dichlorhydrin unverändert wieder vorgefunden hat, womit alle früheren Angaben von Carius und von Wolff übereinstimmen; immerhin mag sich unter bestimmten modificirten Verhältnissen ein Körper von ähnlicher Zusammensetzung bilden. Dass aber das mit Wasser zu einem krystallinischen Hydrat erstarrende Hauptproduct die ihm neuerdings von C. zugeschriebene Zusammensetzung und die entsprechenden Eigenschaften besitzt, ist nicht wahrscheinlich. Für das von Wolff analysirte Bromdichlor-

hydrinhydrat hat C. selbst die Krystallform bestimmt und dafür gewiss reine Substanz verwendet; in den Krystallen fand aber W. über 6 p. c. Є mehr als dem Dichlordibromacetonhydrat entspricht, mit einer Differenz von $^2/_3$ im Kohlenstoffgehalte, und doch giebt C. an, dass W. das unreine Dichlordibromacetonhydrat als Bromdichlorhydrinhydrat, $Є_3H_5Cl_2BrΘ + ΘH_2$, beschrieben habe. Es entsteht aber nun weiter die Frage, was der Propylphycit gewesen ist, den W. aus dem krystallisirten Hydrat erhalten hat; nach C. entsteht bei der Zersetzung des Hydrats nur Ameisensäure, Glykolsäure, Kohlensäure und Essigsäure und nur bei Anwendung concentrirter Lösung, deren sich W. nie bediente, daneben Oxalsäure und eine amorphe Substanz, welche C. noch nicht als Propylphycit angesprochen hat. Gegen die Bemerkung von C., dass er unter diesen Zersetzungsproducten keine Glycerinsäure gefunden habe, wie von Claus behauptet worden sei, wendet Vf. ein, dass er die Säuren, die sich bei der Zersetzung des mit Brom behandelten Dichlorhydrins durch Barythydrat bilden, nicht näher untersucht und nicht angegeben habe, Glycerinsäure unter ihnen gefunden zu haben, wohl aber hat er sie aus dem Producte durch Oxydation erhalten, welches nach Entfernung der jetzt von C. aufgefundenen Säuren bleibt. Mit der letzten Mittheilung von C. erledigt sich auch seine frühere Angabe, als wenn er nach W. im rohen Propylhycit ausser Oxalsäure eine krystallisirbare Salze bildende Säure gefunden habe. *(Ber. ch. Ges. III. 525.).* — **L. Henry** kommt nach den Bemerkungen von Berthelot *(C.-Bl. 1870. 259.)* nochmals auf die *Identität des Tribromhydrins mit dem Tribromallyl* zurück. Nach Berthelot ist das Tribromhydrin eine bei 180° siedende Flüssigkeit; aber nach Analogie mit anderen Verbindungen muss das Tribromhydrin dieselben oder nahezu dieselben Eigenschaften besitzen, wie das Tribromallyl, welches nach Wurtz fest ist oder wenn flüssig, leicht fest wird und bei 215—220° siedet. Das Tribromhydrin $(Є_3H_5)Br_3$, lässt sich chemisch in jeder Hinsicht mit dem Aethylenbromür, $(Є_2H_4)Br_2$, vergleichen; sie besitzen ausserdem fast dieselbe procentische Zusammensetzung. Das Aethylenbromür ist fest, das Tribromhydrin muss es auch sein, um so mehr, als sein Moleculargewicht beträchtlich grösser (281:188) ist. Diess trifft für das Tribromallyl zu. Das Aethylenbromür hat bei 20° eine Dichte von 2,1629, siedet bei 132° und schmilzt bei 9°, das Tribromallyl hat bei 13° eine Dichte von 2,436, siedet bei 218° und schmilzt bei 16°. — Aus der Vergleichung der Chlor- und Bromverbindungen des Glycerins von derselben allgemeinen Zusammensetzung folgt, dass für jedes Atom Brom, welches an die Stelle eines Atoms Chlor tritt, der Siedepunkt um etwa 20° steigt. Das Epichlorhydrin, $(Є_3H_5)ΘCl$, siedet bei 118—119°, das Epibromhydrin bei 138—140°, Diff. 20—21°; das Dichlorhydrin, $(Є_3H_5)Cl_2ΘH$ siedet bei 176—178°, das Dibromhydrin bei 219°, Diff. 41° (= 2×20°); das Tribromhydrin muss 60° höher, bei 215°, sieden, ein Unterschied, der zwischen dem Trichlorhydrin (Siedep. 155°) und Tribromallyl (Siedep. 218—219°) wirklich besteht. Andererseits wird durch Vertretung von ΘH durch Br der Siedepunkt nicht verändert; Dichlorhydrin, $(Є_3H_5)Cl_2ΘH$, siedet bei 176—178°, Dichlorbromhydrin, $(Є_3H_5)Cl_2Br$ bei 176°; Chlorbromhydrin, $(Є_3H_5)ClBrΘH$, bei 197°, Chlordibromhydrin, $(Є_3H_5)ClBr_2$, gegen 200°; nun siedet Dibromhydrin, $(Є_3H_5)Br_2ΘH$ bei 219° u. das Tribromhydrin sollte bei derselben Temperatur sieden, dies ist aber genau der Siedepunkt des Tribromallyls. Es würde gegen alle Analogie sprechen, wenn das Dichlorhydrin (Moleculargewicht 129, Siedep. 176—178°) und das Tribromhydrin (Moleculargewicht 281, Siedep. gegen 180°) trotz ihrer grossen Verschiedenheit im Moleculargewichte denselben Siedepunkt hätten, während das Tribromhydrin (Moleculargew. 218) bei 219° siedet. — Die Vergleichung der Glycerin- und Allylverbindungen, $(Є_3H_5)X_3$, kann auch Aufschluss über die Eigenschaften des Tribromhydrins verschaffen. Die gesättigten Verbindungen des dreiwerthigen Radicals $Є_3H_5$ können auf zwei verschiedene Weisen oder aus zwei Substanzen, dem Glycerin, $(Є_3H_5)(ΘH)_3$, und dem Allylalkohol $(Є_3H_5)(ΘH)$ erhalten werden. Da der Allylalkohol selbst aus dem Glycerin entsteht, so darf man schliessen, dass in ihnen sowie in ihren Abkömmlingen das Radical $Є_3H_5$ dieselbe Structur besitzt, woraus folgt, dass die Verbindungen $(Є_3H_5)X_3$ identisch sein müssen, mögen sie der einen oder der anderen Reihe angehören. Diese Identität besteht nun für $(Є_3H_5)Cl_3$, $(Є_3H_5)BrCl_2$, $(Є_3H_5)ClBr_2$, $(Є_3H_5)JCl_2$, $(Є_3H_5)_3ClBrJ$, $(Є_3H_5)(ΘH)Cl_2$, $(Є_3H_5)(ΘH)Br_2$, $(Є_3H_5)(ΘH)JCl$ und $(Є_3H_5)(ΘH)ClBr$, und nur das Tribrombromhydrin und das Tribromallyl sollen hiervon eine Ausnahme machen. Dazu kommt, dass die Analyse des Tribromhydrins, welche Berthelot gemacht hat, die einzige, welche davon überhaupt existirt, nicht besonders stimmt; es wurde gef. 12,8 p. c. Є, 1,8 H u. 85,4 Br, während sich für $(Є_3H_5)Br_3$ berechnet 11,0 Є, 2,1 H, 86,2 Br. Vf. hat aber gezeigt, dass das Tribromhydrin nicht die ihm von Bethelot zugeschriebenen Eigenschaften, sondern die des Tribromallyls besitzt, und Wurtz hat gefunden, dass der dreiatomige Alkohol $(Є_3H_5)(ΘH)_3$ aus dem Tribromallyl mit dem Glycerin identisch ist. Gleichwohl behauptet Berthelot, dass Vf. unter den Bedingungen, unter denen er gearbeitet hat, das Tribromhydrin entweder gar nicht erhalten konnte oder es wieder zerstören musste. Vf. würde dies zugeben, wenn die von B. angegebenen Eigenschaften des Tribromhydrins den aus der Analogie erschlossenen entsprächen und wenn Vf. unter *wesentlich* anderen Bedingungen gearbeitet hätte, als B. In der That ist Vf. blos in der Art der Reinigung, nicht in der der Darstellung von B. abgewichen. Vf. liess Phosphoroxybromid auf Dibromhydrin in der

Kälte einwirken und zerstörte, ehe er rectificirte, das gebildete Phosphoroxybromid mit Wasser, während B. das rohe Product destillirte, das Destillat dann mit Wasser behandelte und rectificirte. Bei der Behandlung des Dichlorhydrins mit Phosphorchlorid erhält man aber nach der einen wie nach der anderen Modification identische Trichlorhydrine. Um vollständig zur Gewissheit zu gelangen, hat Vf. die Darstellung ganz nach B. wiederholt; er destillirte das Gemenge von $(C_3H_5)Br_3$ und $POBr_3$, wobei Nichts oder fast Nichts bei 175—180° überging, die Flüssigkeit fing bei 190° an zu destilliren und die Temperatur stieg bis 205—207°; dies erklärt sich daraus, dass das Phosphoroxybromid bei 195°, das Tribromhydrin bei 218° siedet. Das Destillat wurde mit Wasser behandelt, mit Soda gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet; es ging fast ganz oberhalb 210°, grösstentheils bei 215—220° über. Das Product war identisch mit dem Tribromallyl. Auf Epibromhydrin wirkt Phosphorbromid sehr lebhaft ein und unter denselben Verhältnissen erhält man dieselben Resultate. Das Tribromhydrin lässt sich nur schwer völlig rein erhalten, d. h. absolut neutral, farblos und vom Siedep. 218—219°; es ist gegen Feuchtigkeit und gegen Wasser sehr empfindlich und schwer durch Chlorcalcium zu trocknen, das auf ihm schwimmt. Beim Destilliren entwickelt es gewöhnlich saure Dämpfe; Wasser und Feuchtigkeit zersetzen es schon bei gewöhnlicher Temperatur und machen es sauer, weshalb es auch bei längerer Aufbewahrung an der Luft saure Dämpfe abgiebt. Nur nachdem man es im krystallisirtem Zustande von dem flüssigen unreinen Product befreit hat, lässt es sich in einer für die Analyse genügenden Reinheit erhalten. Das Tribromhydrin ist also mit dem Tribromallyl identisch *(C. r. LXX. 1290; vgl. auch Ber. ch. Ges. III. 601; vgl. Berthelot, C.-Bl. 1870. 434.)* — **W. Schlebusch** giebt *Notizen aus der Kamphergruppe.* Er hat gefunden, dass die Salze des *Kamphersäureanhydrids*, welche nach Malaguti (Kalisalz) und nach Laurent (Kalksalz) von den der gewöhnlichen Kamphersäure verschieden sein sollen, mit ihnen identisch sind. Das Kalisalz des Anhydrids sowohl als das der gewöhnlichen Säure erhielt Vf. in denselben Gefässen in den von Malaguti beschriebenen Formen (breite Flitter und feine Nadeln), die Metallgehalte beider, sowie die der Bleisalze waren nicht verschieden. Die freie Säure aus dem Anhydrid unterschied sich weder durch ihr Aeusseres noch durch Reactionen von der gewöhnlichen Säure. Die Barytsalze beider bildeten Conglomerate feiner Nädelchen, $C_{10}H_{14}Ba_2O_4 + 5^1/_2H_2O$, beide gaben allmälig etwas Wasser ab. Offenbar war das Laurent'sche Salz, $C_{20}H_{27}Ca_3O_7$ ein saures Salz, $C_{10}H_{14}Ca_2O_4 + C_{10}H_{15}CaO_4$, wie es auch Kemper aus Kamphersäure erhielt. Wässriges Ammoniak giebt mit dem Anhydrid das Ammoniaksalz der *Kampheraminsäure;* das Bleisalz entsprach den bestehenden Angaben (fein krystallinische Massen, $C_{10}H_{16}PbNO_3 + 2^1/_2H_2O$); dagegen waren das Kupfer- und das Silbersalz schwer löslich in Wasser und konnten als Niederschläge erhalten werden; das Kupfersalz ist $C_{10}H_{16}CuNO_3 + 1^1/_2H_2O$, das krystallinische, im Lichte dunkelnde Silbersalz $C_{10}H_{16}AgNO_3 + 5^1/_2H_2O$. — Die Mutterlaugen der nach gewöhnlicher Weise dargestellten Kamphersäure schieden nach längerem Stehen kleine mattweisse Körnchen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser ein Haufwerk dünner mikroskopischer Rhomben bildeten. Sie entsprachen nahezu einem *vierfach nitrirten Kampher* (gef. 35,8 p. c. C, 5,4 H u. 16,5 N); bei langsamem Erhitzen verflüchtigen sie sich, bei raschem verpuffen sie; sie lösen sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, lösen sich auch in Alkohol, in Aether und in Ammoniak; mit Ammoniak giebt die Substanz ein Salz, das durch Silbernitrat und Bleiacetat gefällt wird. — Einen *schwefelhaltigen Abkömmling des Kamphers* erhält man, wenn man Kampher mit alkoholischem Schwefelammonium 8—10 St. auf 130° erhitzt. Der stark gelbe Röhreninhalt ist mit weissen salmiakähnlich federförmigen Krystallen durchzogen, die nach mehrfachem Umkrystallisiren stickstofffrei waren und 68—69 p. c. C, 10—11 H und 18,8—19,4 S ergaben; Vf. glaubt sie für *Thiokampher*, $C_{10}H_{11}S$, ansehen zu dürfen. Die Substanz lässt sich gegen 220° theilweise unverändert sublimiren, wobei sich jedoch immer Schwefelwasserstoff entwickelt und ein braunes Harz zurückbleibt. Das Destillat besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und giebt beim Umkrystallisiren die ursprünglichen Krystalle wieder (gef. 70,1 p. c. C u. 9,8 H, 70,0 C u. 9,9 H). Wasser giebt mit der schwefelammoniumhaltigen Mutterlauge einen Niederschlag, der nach dem Verdunsten des überschüssigen Kamphers einen honigartigen, von Krystallkrümeln durchzogenen Syrup bildet. *(Ber. ch. Ges. III. 591.)* — **A. W. Hofmann** weist die Behauptung von Cloez *(C.-Bl. 1870. 403.)* zurück, dass die Abhandlung von Hofmann und Olshausen über *die Isomeren der Cyanursäureäther* nichts Neues enthalte. Cloez erkannte zwar die Verschiedenheit des von ihm 1857 entdeckten Cyanätholins von den von Wurtz dargestellten Cyansäureäthern, aber erst Gal lehrte 1866 ihre wahre chemische Natur kennen, indem er zeigte, dass sich das Cyanätholin gegen Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure wie die gewöhnlichen Aether verhält, nämlich Chloräthyl oder Bromäthyl und Cyanursäure liefert, während der Cyansäureäthyläther von Wurtz Kohlensäure und Aethylamin giebt. Aus diesem Verhalten schloss Gal richtig, dass man das Cyanätholin als den wahren Cyansäureäther betrachten und ihm die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2N\end{matrix}\right\}O_2$ ertheilen müsse, der Cyansäureäther von

Wurtz aber ein Ammoniakabkömmling $N\begin{cases}C_2O_2\\C_4H_5\end{cases}$ sei. Nur diese beiden Abhandlungen waren H. u. O. bekannt, als sie den Bericht über ihre Untersuchungen abschlossen. Die Dissersation von Cloez ist in keine der grossen französischen Zeitschriften übergegangen und ihnen unbekannt geblieben. Nach den Citaten, welche C. aus seiner Abhandlung giebt, schliesst er sich der Auffassung von G. über die Natur des Cyanätholins an; er lässt aber unentschieden, ob die Producte der Einwirkung des Chlorcyans auf die Alkalialkoholate Cyansäure- oder Cyanursäureäther sind, da sich ihre Dampfdichte nicht bestimmen lässt. An diesem Punkte schliessen sich die Untersuchungen von H. u. O. an, indem sie zeigen, dass die fraglichen Verbindungen Aether der Cyanursäure und nicht der Cyansäure sind; sie gründeten diesen Nachweis auf die bekannte Thatsache, dass der Aether einer einbasischen Säure mit Ammoniak nur ein Amid giebt, der Aether einer zweibasischen Säure zwei Amide, der Aether einer dreibasischen Säure drei Amide; aus den fraglichen Aethern erhielten sie *(C.-Bl. 1870. 261.)* aber folgende Verbindungen, $C_3N_3(CH_3O)_2H_2N$, $C_3N_3(C_2H_5O)_2H_2N$ und $C_3N_3(C_2H_5O)(H_2N)_2$. Aus ihren Untersuchungen geht ferner hervor, dass das *Methylantoin*, $C_{12}H_{10}N_4O_6$, nicht existirt; durch Behandeln mit Aether lässt es sich in Cyanursäure-Methyläther, $C_3N_3(CH_3O)_3$ und in $C_3N_3(CH_3O)_2H_2N$ trennen. Neu ist auch die Thatsache, dass der Cyanursäuremethyläther vor dem Erhitzen in Cyanursäure und Methyläther, nach dem Erhitzen in Kohlensäure und Methylamin zerlegt wird. *(C. r. LXXI. 35.)*

H. Hübner u. **Alsberg**, Ueber das *Bromnitro-* u. *Bromamidobenzol* u. *die Stellung des Wasserstoffs im Benzol.* Es sollte untersucht werden, ob die sechs Wasserstoffe im Benzol vollkommen gleich gestellt sind. Da aus dem Brombenzol zwei Nitrobenzole entstehen, so muss in diesen die Nitrogruppe zum Brom zwei verschiedene Lagen eingenommen haben, und wenn die Wasserstoffatome im Benzol wirklich verschieden ständen, würde sich diese Nitrogruppe wohl auch in beiden Fällen an anderer Stelle als im Nitrobenzol befinden. Jedenfalls müssen in diesen Verbindungen verschiedene Wasserstoffatome des Benzols durch Nitrogruppen vertreten werden. Die beiden Bromnitrobenzole müssen dann isomere Aniline liefern. Beim Nitriren von Brombenzol mit rauchender Salpetersäure entstehen 2, vielleicht sogar 3 Nitroverbindungen. *α-Bromnitrobenzol*, $\alpha C_6H_4BrNO_2$, krystallisirt aus Alkohol in kurzen Nadeln und schmilzt bei 125°. Durch Zinn und Salzsäure wird diese bereits bekannte Verbindung in das gleichfalls bekannte *α-Bromamidobenzol*, $\alpha C_6H_4BrNH_2$, übergeführt; krystallisirt aus Alkohol in Oktaëdern, schmilzt bei 64,5°, geht beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unter Abgabe von HBr in eine lebhaft blaue, in Wasser unlösliche Verbindung über. Das schwefelsaure Salz $2(C_6H_4BrNH_2)H_2SO_4$ krystallisirt aus Wasser in zarten breiten fächerförmigen Nadeln. (Aus den Mutterlaugen des α-Bromamidobenzols krystallisirten wenig breite Nadeln vom Schmelzp. 70°; die Analysen deuten auf die Formel $C_6H_4Br(NO_2)(NH_2)$, ergaben aber bis 1,7 p. c. zu viel C.) Das α-Bromamidobenzol wird nur durch wochenlanges Schütteln mit Natriumamalgam entbromt; das mit Wasserdämpfen aus der alkalischen Flüssigkeit abdestillirte Anilin siedete bei 180—182, seine Acetylverbindung krystallisirte aus Wasser in farblosen Blättern und schmolz bei 111—112,5° (auch die Acetylverbindung aus reinem Benzol dargestellten Anilins schmolz bei 111—112,5°, nicht bei 106°). — *β-Bromnitrobenzol* krystallisirt aus der Mutterlauge der α-Verbindung in zolllangen Nadeln, schmilzt bei 37° und siedet fast unzersetzt bei 250—251°. Von dem durch Reduction desselben gewonnenen Oele destillirte zuerst eine farblose Flüssigkeit, dann in geringer Menge eine feste Verbindung über, die durch eine geringe Verunreinigung des β-Bromnitrobenzols entstanden zu sein scheint, da sie bei Anwendung ganz reinen β-Bromnitrobenzols nicht wieder erhalten wurde. Die feste Verbindung $C_6H_4BrNH_2$ krystallisirte aus Alkohol in farblosen langen Nadeln und schmolz bei 62—65°. Das flüssige *β-Bromamidobenzol* erstarrte in einer Kältemischung sofort zu Krystallen, die abgepresst und aus Alkohol krystallisirt farblose weisse Nadeln vom Schmelzp. 31° darstellten, die sich trocken an der Luft unverändert erhielten. Das schwefelsaure Salz $3(C_6H_4BrNH_2)\,2(H_2SO_4)$ krystallisirt aus Wasser in langen spröden Nadeln, die sich an der Luft schwach violet färben. Das salpetersaure Salz, $(C_6H_4BrNH_2)NO_3H$, krystallisirt aus Wasser in grossen vierseitigen, leicht verharzenden Nadeln, die ganz hell rosa gefärbt und gegen Licht sehr empfindlich sind. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Wasser in kleinen tafelförmigen Krystallen, die schon an der Luft theilweise Salzsäure verlieren. Die Entbromung der β-Verbindung ist eben so schwierig wie die der α-Basis, das aus ihr erhaltene Anilin siedete bei 180—185°, die Acetylverbindung schmolz bei 111,5—112,5° und hatte, wie auch das schwefelsaure Salz, genau dasselbe Aussehen wie die aus der α-Basis dargestellten Verbindungen. Es muss somit angenommen werden, dass auch aus dem Benzol nur ein Anilin erhalten werden kann, also die Wasserstoffatome im Benzol gleichartig gestellt sind. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 368.)* — **B. Maikopar** hat *vier isomere Aethylnaphtolsäuren* dargestellt, die beiden ersten aus den isomeren Aethylnaphtalen von Schäffer *(C.-Bl. 1869. 278.)* Nach Vf. ist das α-Aethylnaphtol ein farbloses flüssiges, bei 272° (272°, corr. 280,7° Sch.) siedendes Oel, das β-Aethylnaphtol ein krystallisirbarer, bei 33° schmelzender, ziemlich schwer destillirbarer Körper. Ein Gemeng von 14 Grm. α-Aethylnaphtol und 10 Grm. Schwefelsäure wurde mehrere Stunden auf dem

Wasserbade erwärmt, die dunkelbraune halbflüssige Masse mit Wasser behandelt, das Filtrat mit kohlensaurem Barium gesättigt und siedend filtrirt; es setzte sich das sehr schwer lösliche α-äthylnaphtolsulphosaure Barium, $C_{10}H_6(BaSO_3)(C_2H_5)O$, in farblosen Warzen ab, die bei 55—60° unter Zersetzung schmolzen; beim Eindampfen gab die Mutterlauge noch mehr von dem Salze. Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6(KSO_3)(C_2H_5)O + H_2O$, grosse glänzende Blättchen, löst sich leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Nach 4stündiger Digestion gleicher Theile β-Aethylnaphtol und Schwefelsäure auf dem Wasserbade erstarrte das Gemenge zu einer festen dunkelbraunen Masse, aus welcher in gleicher Weise das Bariumsalz der β-Aethylnaphtolsulphosäure, $C_{10}H_6(BaSO_3)(C_2H_5)O$ erhalten wurde; feine, zu Kugeln vereinigte Nadeln, in Wasser noch schwerer löslich als das α-Salz, zersetzt sich in der Hitze schwerer und schmilzt dabei nicht. Das β-Kaliumsalz, $C_{10}H_6(KSO_3)(C_2H_5)O + H_2O$, bildet in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter lösliche Nadeln. — Die beiden anderen Aethylnaphtolsulphosäuren wurden aus den Naphtolsulphosäuren dargestellt, die leicht löslichen Bleisalze wurden nach dem Umkrystallisiren in die Kaliumsalze umgewandelt; das Kaliumsalz der α-Naphtolsulphosäure, $C_{10}H_6(KSO_3)OH$, löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt nicht, das der β-Säure, von derselben Zusammensetzung, löst sich immer noch leicht in Wasser und krystallisirt in Warzen. Die γ-Aethylnaphtolsulphosäure wurde erhalten durch mehrstündiges Kochen von 25 Grm. scharf getrocknetem α-Kaliumsalz mit 20 Grm. Jodäthyl und 7 Grm. Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler und Krystallisiren des Verdampfungsrückstandes aus wenig heissem Wasser. Das γ-äthylnaphtolsulphosaure Kalium, $C_{10}H_6(KSO_3)(C_2H_5)O + {}^1/_2H_2O$, löst sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem und scheidet sich beim Erkalten als krystallinisches Pulver aus. — Das Kaliumsalz der δ-Aethylnaphtolsulphosäure, $C_{10}H_6(KSO_3)(C_2H_5)O$, wurde in derselben Weise aus 16 Grm. β-naphtolsulphosaurem Kalium, 12 Jodäthyl und 4 Kaliumhydrat dargestellt; löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, die Lösung bräunt sich beim Kochen. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 366.)* — **P. Weselsky,** Neue Bildungsweise der Chinone. *(Ber. ch. Ges. III. 646; C.-Bl. 1870. 436.)*

Alf. Cossa hat das *Verhalten des Aluminiums gegen einige Metalllösungen* ermittelt. Das A. enthielt kein Natrium und wurde vor der Anwendung mit Salpetersäure gewaschen. Aus schwach saurer oder neutraler Lösung von salpetersaurem *Silber* wird das Silber in Dendritenform abgeschieden; die Ausscheidung beginnt nach 6 St.; aus einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber oder chromsaurem Silber fällt das Metall sofort als krystallinisches Pulver. Aus schwefelsaurem oder salpetersaurem *Kupfer* scheidet sich erst nach 2 Tagen das Kupfer (in Dendriten und Oktaëdern) ab, aus dem salpetersauren Salz zugleich ein basisches Salz als grünes unlösliches Pulver; aus einer Chlorkupferlösung fällt das Kupfer sogleich, etwas langsamer aus essigsaurem Kupfer. Ebenso tritt die Ausscheidung aus dem Sulphat oder Nitrat sofort ein, wenn man der Lösung eine kleine Menge Chloralkali zusetzt und die Fällung ist bei Gegenwart einer genügenden Menge Aluminium vollständig. Aus *Quecksilber*chlorid, -cyanid und -nitrat scheidet sich zuerst metallisches Quecksilber ab, welches dann mit dem Aluminium ein Amalgam bildet, welches Wasser bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft zersetzt und sich an der Luft unter starker Erwärmung oxydirt; dieselben Eigenschaften besitzt das durch Erwärmen der beiden Metalle in einer Kohlensäure-Atmosphäre bereitete Amalgam. Aus salpetersaurem und essigsaurem *Blei* scheidet sich das Metall langsam in Krystallen ab, aus dem Chlorid sofort; eine alkalische Lösung von chromsaurem Blei giebt metallisches Blei und Chromoxyd. In schwach saurer Lösung von schwefelsaurem *Thallium* setzten sich nach 10 Tagen regelmässige Oktaëder von Thalliumalaun ab, aus einer 90° warmen Lösung von Chlorthallium fällt metallisches Thallium. Aus einer alkalischen *Zink*lösung wird das Zink leicht abgeschieden *(Nuovo Cimento [2] III. 75; Ztschr. Ch. [2] VI. 380.)* — **G. Campani** brachte *Silber* in Blattform oder in fein vertheiltem Zustande mit verdünnter Quecksilberlösung bei gewöhnlicher Temperatur in Berühung; nach einigen Stunden bildete sich Chlorsilber und metallisches Quecksilber und zuletzt enthielt die Flüssigkeit Nichts mehr an Lösung; compactes Silber wirkte langsamer. Auch aus einer Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium fällt Blattsilber gleichfalls und in kürzerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur des Quecksilbers vollständig. *(No. Cim. a. a. O. 73; Ztschr. a. a. O. 382.)*

W. Knop giebt eine Notiz über *Abkömmlinge der Eiweisskörper.* Nach seiner Methode *(C.-Bl. 1868. 141.)* feuchtet er das trockne Eiweiss mit Chloroform an, übergiesst 100 Grm desselben mit 200 C.-C. Schwefelsäure, lässt 24 St. stehen, fügt der Gallerte 200 C.-C. absoluten Alkohol oder Amylalkohol zu und erwärmt im Wasserbade, sättigt die entstandene Lösung mit Kreide und erwärmt nach Zusatz von 150 Grm. krystallisirter Oxalsäure noch einige Tage auf dem Wasserbade. Man zieht das Pulver mit Wasser aus, sättigt mit Kalkhydrat, entfärbt mit Thierkohle und erhält durch Eindunsten die rohe Kalkverbindung der Proteinsubstanz. Fällt man den Kalk mit Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak, so erhält man die Ammoniakverbindung, die man in andere umsetzen kann. Diese Verbindungen sind äusserst hygroskopisch und krystallisiren nicht. Sie enthalten noch etwas Schwefel, ohne mit Barytsalz in angesäuerten Lösungen Niederschläge zu geben. Bei der Auflösung

des Eiweisses in Schwefelweinsäure tritt ein Bruchtheil des Stickstoffs als Ammoniak aus; die mit überschüssigem Kalk gesättigte Flüssigkeit bräunt in einigen Stunden eine blanke Silbermünze. Leitet man Chlor in die conc. Lösung der Kalk-, Baryt- oder Ammoniakverbindung, so scheidet sich eine fast farblose in Wasser unlösliche Substanz aus, während ein anderer Theil der Substanz lösliche Zersetzungsproducte liefert. Ganz ähnlich verhält sich Brom. Jod löst sich in den concentrirten Lösungen und liefert jodirte Körper. Verf. hält es für möglich, dass diese im Wasser unlöslichen gebromten und gechlorten Körper bestimmte Verbindungen sind, welche sich beim Behandeln mit Silberoxyd und Quecksilberoxyd wieder umsetzen lassen. Die ursprünglichen Zersetzungsproducte der Eiweisskörper durch Schwefelsäure und Alkohol sind unerquickliche amorphe Verbindungen, welche den Reactionen andrer bewährter Mittel hartnäckig widerstehen. *(Ber. ch. Ges. III. 613.)* — **Gudkow** hat Untersuchungen über die *furfurolgebende Substanz der Kleie* angestellt. Das Furfurol bildet sich erst bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Kleie, denn Cahours erhielt es nicht bei der Destillation der Kleie mit Wasser. Aus Cellulose, Stärkmehl, Dextrin, Zucker und Eiweiss entsteht, wie sich aus der Geschichte dieser Substanz ergiebt, kein Furfurol. Zum Nachweis des F. destillirte Verf. die Substanz mit Schwefelsäure, welche mit 3 Thl. Wasser verdünnt war, sättigte das Destillat mit Soda und Kochsalz, und verwandelte das abdestillirte F. durch Zusatz von Ammoniak in Furfuramid. Weizenstärke, arabisches Gummi und Cellulose der Kleie gaben kein F., auch nicht nachdem sie mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht waren. Dagegen gab Weizenkleie 2,5 p. c. F. Mit Kalilauge digerirte Kleie gab nur 0,7 p. c. F., der alkalische Auszug wurde durch Salzsäure nicht gefällt. Stark verdünnte (2,5 proc.) Schwefelsäure entzieht die furfurolgebende Substanz der Kleie vollständig; aus der braunen Lösung destillirt nach dem Concentriren F. ab, ebenso nach dem Sättigen mit Kalk bei der Destillation mit Schwefelsäure; die mit Kalk gesättigte Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen süssen Syrup, aus welchem Alkohol eine gummiähnliche, mit Schwefelsäure F. gebende Substanz fällt, während ein anderer Thl. F. gebende Substanz in Lösung bleibt. Der Koth eines nur mit Weizenkleie gefütterten Schweins, der kein Stärkmehl mehr und beinahe keine stickstoffhaltige Substanz enthielt, gab 3,25 p. c. F. 120 Pfd. Kleie, welche 3 Pfd. F. geliefert haben würden, gaben 32 Pfd. (26,6 p. c.) Koth mit nur 1 Pfd. F. Es scheint also F. gebende Substanz verdaut zu werden; gleichwohl nimmt dies Verf. nicht an, weil Poggiale und Oudemans bei der Digestion der Weizenkleie mit Diastase 25—30 p. c. Cellulose (u. F. gebende Substanz) erhielten, während man aus der Kleie bei der Digestion mit Säuren und Alkalien nur 10 p. c. Cellulose erhält. Aus dem Kothe erhält man die F. gebende Substanz, wenn man ihn erst mit Wasser auskocht, bis sich dieses nicht braun färbt, und den elastischen Rückstand dann mit stark verdünnter Schwefelsäure auskocht, wobei ein nicht mehr elastischer, kein F. gebender Rückstand (Cellulose) bleibt (38 p. c., während Filtrirpapier 93 p. c. hinterliess), die rothgelbe Lösung mit Kalk oder kohlensaurem Barium sättigt und eindampft. Der rückständige Syrup verhält sich wie der aus Kleie dargestellte. Die gummiartige Substanz, welche durch Alkohol gefällt wird, löst sich leicht in Wasser und erstarrt nach dem Eindampfen zu einer dunkelbraunen amorphen durchsichtigen Masse, die mit Salpetersäure keine Schleimsäure, bei der Destillation mit Sand und Schwefelsäure aber Kohle und F. giebt. Der Alkohol hinterlässt einen süssen nicht krystallisirenden Syrup, der Kupferoxyd reducirt, und gleichfalls durch Salpetersäure nicht in Schleimsäure verwandelt wird, aber bei der Destillation mit Schwefelsäure F. liefert. Kalihydrat entzieht dem Kothe die F. gebende Substanz nicht vollständig; in einem Versuche blieben 47 p. c. Rückstand. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 360.)* — **Famitzin** hat den *Einfluss des Lichts auf die Entwickelung und das Verhalten* des Chlorophylls in niedern Pflanzen studirt und die bekannten Thatsachen 1. dass sich in chlorophyllhaltigen Zellen unter dem Einflusse des Lichts Stärke bildet [J. Sachs, 1862] und 2. dass das gelbe Licht das für das Wachsthum der Pflanze wirksamste ist [Daubery, Draper, Cloez, Gratiolet und Sachs] bestätigt. Ferner hat er gezeigt, dass allzu intensives Licht weniger günstig ist, als gedämpftes, und dass in Zellen, die mit nicht zuviel Chlorophyllkörnern gefüllt sind, unter dem Einflusse des Lichts eine Bewegung der letzteren stattfindet. Es ist dem Vf. für diese Untersuchung von der *Acad. des sc.* der Preis Montyon (Physiologie) zuerkannt worden. *(C. r. LXXI. 108.)*

Ueber den *Martin-Simens'schen Stahlprocess* in Amerika *(Oesterr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. XVIII. 196. C.-Bl. 1870. 405.)*, — **A. de Vial**, Berg- und Hüttenmännische Notizen aus Mexiko. Fortsetzung. (Ueber Amalgamation.) *(B. u. Hüttenm. Z. XXIX. 238.)* — **Albert Reichenecker**, Aufbereitung der geschwefelten Golderze in den Rocky Mountains im Colorado-Territorium der Vereinigten Staaten. *(B. u. Hüttenm. Z. XXIX. 233.)* — **Bolley, P.**, Zur Geschichte der Darstellung künstlichen Alizarins. *(Schweiz. polyt. Z. XV. 51. Polyt Journ. CXCVI. 585.)* — **Artus**, über gefärbtes Stärkmehl, insbesondere über die Bereitung und Anwendung der Carmoisinstärke. *(Polyt. Notizbl. XXV. 199.)* — **Lichtenberger**, Darstellung und Reinigung von Knochenöl. *(Jacobsen's Chem techn. Repert; Polyt. Notizbl. XXV. 205.)* — Ueber das Trocknen des Hopfens. *(Polyt. Notizbl. XXV. 197.)* — **Hugo Jobst**, Ueber die Sprengversuche mit verbessertem Lithofracteur auf Herzog-August-Fund-

grube bei Freiberg. *(B. u. Hüttenm. Z. XXIX. 235).* — **Born, W.**, Die Brennmaterialverwerthung in Dampfkesselanlagen *(Prakt. Masch.-Construct. 1870. 138. 150.)* — **Vériot** und **Till-Appolt**, über Verkokung der mageren Steinkohlen. Schluss. *(B. u. Hüttenm. Z. XXIX. 225.)* — **L. Lacretelle**, Ueber die Abschätzung der Steinkohlenbergwerke, mit Zusätzen von **F. C. Glaser**. *(B. u. Hüttenm. Z. XXIX. 236.)*

Ueber Anthracen und Alizarin;

von

C. Gräbe und C. Liebermann.

(Schluss.)

IX. *Chrysophansäure.* Behandelt man die Chrysophansäure, wie beim Alizarin angegeben, mit Zinkstaub, so erhält man Anthracen, und daher liegt es nahe, diese Säure als ein Derivat des Anthracens aufzufassen. Ob ihre Formel $C_{14}H_{10}O_4$ (Gerhardt) oder $C_{14}H_8O_4$ ist, lässt sich nach den vorhandenen Analysen mit Bestimmtheit nicht entscheiden. Zwar passen die Analysen besser zu der ersteren und darnach wäre dann die Chrysophansäure als Tetraoxyanthracen, $C_{14}H_6(OH)_4$, anzusehen; allein sie reiht sich in ihrem Verhalten unbedingt den Chinonen an und muss also ähnlich construirt sein, wie das Alizarin, und wie ihr Verhalten gegen Benzoylchlorid und Acetylchlorid zeigt, enthält sie nur 2 Atome Wasserstoff als Hydroxylwasserstoff. Mit sublimirter Chrysophansäure ausgeführte Analysen scheinen auch eher für die Form $C_{14}H_8O_4$ zu sprechen, da für $C_{14}H_{10}O_4$ zu viel Kohlenstoff und zu wenig Wasserstoff gefunden wurde. Endlich geht die Chrysophansäure durch Behandeln mit Salpetersäure in Chrysamminsäure über, der unzweifelhaft die Formel $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2(O_2)''$ zukommt (s. u.), die sich demnach vom Anthrachinon ableitet. Obwohl nun Rochleder neuerlich bei der Analyse von bei 115° getrockneter Chrysophansäure Zahlen erhalten hat, die für $C_{14}H_{10}O_4$ sprechen, so halten Verff. dies doch noch nicht für beweisend, da die Chrysophansäure bei 100° noch unzweifelhaft Wasser zurückhält und dies möglicherweise auch bei 115° noch thun kann. Wenn sich indess auch ergeben sollte, dass die Säure wirklich 10 H enthält, so würde man sie aus den angeführten Gründen doch nicht als Tetraoxyanthracen anzusehen haben, sondern vielmehr richtiger von dem Anthracendihydrür herleiten und als *Dioxyanthrachinondihydrür*, $C_{14}H_6(O_2)''(OH)_2,H_2$, auffassen müssen. Dies würde sowohl mit dem Verhalten gegen Benzoylchlorid und Acetylchlorid als auch gegen Zinkstaub und Salpetersäure im Einklange stehen; denn bei der Temperatur, bei welcher Zinkstaub reducirend wirkt, zerfällt das Anthracendihydrür in Anthracen und Wasserstoff.

X. *Crysamminsäure*, $C_{14}H_4N_4O_{12}$, ist, da sie aus Chrysophansäure entsteht, ebenfalls als ein Derivat des Anthracens anzusehen und deshalb die bisher angenommene Formel, $C_7H_2N_2O_6$, zu verdoppeln; man kann sie daher als *Tetranitrodioxyanthrachinon*, $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2(O_2)''$, bezeichnen, in welcher Formel die beiden Hydroxylwasserstoffatome leicht durch Metalle zu ersetzen sind.

Das aus der Chrysamminsäure durch Einwirkung von Ammoniak entstehende Chrysammid muss dann ebenfalls eine Formel mit 14 At. Kohlenstoff haben und es ist am richtigsten, dasselbe als das Ammoniaksalz einer einbasischen Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_2(NO_2)_4(H_2N)(OH)(O_2)''$, anzusehen, der dann der Name *Chrysammidsäure* oder *Tetranitroamidooxyanthrachinon* zukommt. Sie bildet sich nach:

$$\underset{\text{Chrysamminsäure}}{C_{14}H_2(NO_2)_4\left\{\begin{matrix}(O_2)''\\ OH\\ OH\end{matrix}\right.} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Chrysammidsaures Ammoniak}}{C_{14}H_2(NO_2)_4\left\{\begin{matrix}(O_2)''\\ H_2N\\ ONH_4\end{matrix}\right.} + H_2O$$

es tritt also an Stelle einer Hydroxylgruppe Amid. Hiermit steht auch die beim Ueberleiten von trocknem Ammoniak über Chrysamminsäure entweichende Menge Wasser im Einklange (gef. 4,4 [Mulder], ber. 4,3).

Hydrochrysammid, $C_{14}H_2(NH_2)_3(NO_2)(OH)_2(O_2)''$. Dieses von Schunck erhaltene Reductionsproduct der Chrysamminsäure hat nach der obigen Formel 2 At. H weniger, als Schunck angiebt, welche Annahme auch mit Schunck's Analyse in Einklang zu bringen ist. (Gef. 50,51 C und 3,57 H [Schunck], ber. für $C_{14}H_{10}N_4O_6$: 50,93 C u. 3,03 H; ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_6$: 50,64 C und 3,61 H.) Hierfür spricht auch die Beobachtung von Sten-

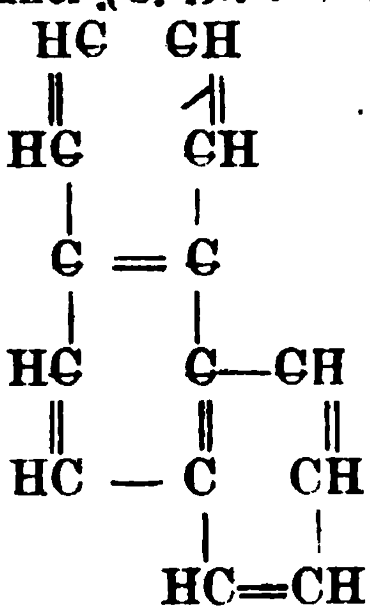
house und Müller, dass durch Reduction der Chrysamminsäure im verschlossenen Gefässe zuerst eine farblose Substanz entsteht, welche erst bei Berührung mit der Luft in das blaue Hydrochrysammid übergeht. Diese Substanz, welche man auch durch Reduction des letzteren erhält, fasst Schunck als eine Tetraoxyverbindung, $C_{14}H_2(NH_2)_3(NO_2)OH_4$, die Verff. dagegen als Triamidonitrodioxyanthrachinon, $C_{14}H_2(NH_2)_3(NO_2)(O_2'')(OH)_2$, auf. Letztere Formel erklärt die Reducirbarkeit zu einer farblosen Substanz und die Oxydirbarkeit derselben durch atmosphärischen Sauerstoff; erstere würde dasselbe nur leisten, wenn man annimmt, auch die vierte Nitrogruppe werde reducirt und wieder oxydirt.

Die Entstehung des Hydrochrysammides erfolgt nach

$$\underset{\text{Chrysamminsäure}}{C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2(O_2)''} + 18\,H = \underset{\text{Hydrochrysammid}}{C_{14}H_2(NH_2)_3(NO_2)(OH)_2(O_2)''} + 6\,H_2O$$

d. h. aus dem Tetranitrodioxyanthrachinon entsteht Triamidonitrooxyanthrachinon.

Hieran schliessen die Verff. eingehende Betrachtungen über die Constitution des Anthracens und finden durch die vorhergehenden Untersuchungen die schon früher (*C.-Bl. 1868. 949.*) für diesen Körper gegebene Formel



bestätigt. Nach derselben würde also das Anthracen aus drei geschlossenen Benzolringen bestehen. Indem wir auf die Einzelheiten dieser Betrachtung verweisen, sei noch erwähnt, dass sie noch, statt dieser vollständig aufgelösten Formel, folgende kurze in Vorschlag bringen: $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\ \overline{H_2}\\ \overline{H_4}\end{matrix}\right.$, in welcher diejenigen Wasserstoffatome, welche demselben Ringe angehören, zusammengeschrieben und daher in so viele Gruppen getheilt sind, als Ringe im Anthracen vorkommen. Die Verff. gehen nun noch einen Schritt weiter und schaffen sich auch Vorstellungen über die Lagerung der Atome in den Substitutionsproducten. Darnach würde zunächst dem Alizarin eine von den beiden Formeln $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\ \overline{(O_2)''}\\ \overline{H_2(OH)_2}\end{matrix}\right.$ oder $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\ \overline{(OH_2)_2}\\ \overline{H_2(O_2)''}\end{matrix}\right.$ zukommen. Beide Formeln erklären die Entstehung der Phtalsäure aus dem Alizarin durch Oxydation; wollte man dagegen annehmen, dass alle Sauerstoffatome in einem der äusseren Kerne enthalten sind, so dürfte keine Phtalsäure, sondern es müsste Naphtalindicarbonsäure entstehen. Für die übrigen Brom- und Chinonderivate des Anthracens würden sich dieser Auffassung entsprechend folgende Formeln ergeben:

$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\ \overline{Br_2}\\ \overline{H_4}\end{matrix}\right.$	$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\ \overline{Br_2}\\ \overline{H_4Br_4}\end{matrix}\right.$	$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\ \overline{Br_2}\\ \overline{H_2Br_2}\end{matrix}\right.$	$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\ \overline{(O_2)''}\\ \overline{H_4}\end{matrix}\right.$
Dibromanthracen	Dibromanthracen-tetrabromid	Tetrabromanthracen	Anthrachinon

Schliesslich liefern die Verff. folgende Zusammenstellung aller vom Anthracen sich herleitenden Derivate:

$C_{14}H_{10}$ Anthracen
$C_{14}H_{10},H_2$ Anthracendihydrür
$C_{14}H_{10},H_6$ Anthracenhexahydrür
$C_{14}H_8Br_2$ Dibromanthracen
$C_{14}H_8Br_2,Br_4$ Dibromanthracentetrabromid
$C_{14}H_7Br_3$ Tribromanthracen
$C_{14}H_6Br_4$ Tetrabromanthracen
$C_{14}H_{10}Cl_2$ Antracendichlorid
$C_{14}H_9Cl$ Monochloranthracen
$C_{14}H_8Cl_2$ Bichloranthracen
$C_{14}H_6Cl_4$ Tetrachloranthracen
$C_{14}H_8(O_2)''$ Anthrachinon
$C_{14}H_7Br(O_2)''$ Bromanthrachinon
$C_{14}H_6Br_2(O_2)''$ Dibromanthrachinon
$C_{14}H_6(NO_2)_2(O_2)''$ Dinitroanthrachinon
$C_{14}H_6Cl_2(O_2)''$ Dichloranthrachinon
$C_{14}H_6(OH)_2(O_2)''$ Alizarin (Chrysophansäure?)
$C_{14}H_5(OH)_3(O_2)''$ Purpurin

$\Theta_{14}H_4(N\Theta_2)(\Theta H)_3(\Theta_2)''$ Nitropurpurin (STRECKER)

$\Theta_{14}H_4(\Theta_4H)_4(\Theta_2)''$ Pseudopurpurin

$\Theta_{14}H_2(N\Theta_2)_4(\Theta H)_2(\Theta_2)''$ Chrysamminsäure

$C_{14}H_2(N\Theta_2)_3(NH_2)(\Theta H)(\Theta_2)''$ Chrysammidsäure

$\Theta_{14}H_2(N\Theta_2)_3(NH_2)(\Theta H)_2(\Theta_2)''$ Hydrochrysammid.

(Annal. Chem. Pharm. VII. Supplem. 257.).

Beiträge zur Kenntniss des Epichlorhydrins;

von

Dr. F. O. PATZSCHKE.

Giebt man mit KOLBE *(C.-Bl. 1869. 341 u. 342.)* dem Dichlorhydrin die Formel $\Theta H_3.\Theta H_3\Theta.Cl_2\}\Theta$, so hat man für das Epichlorhydrin, welches aus jenem durch Behandlung mit wässerigem Kali entsteht, entweder $\Theta H_2.\Theta H_3\Theta.Cl\}\Theta$ oder $\Theta H_2Cl.\Theta H_3\Theta\}\Theta$, d. h. das nach dem Austritte von HCl noch restirende Chloratom bliebe entweder an seiner Stelle und aus dem Methyl würde zweiwerthiges Methylen, oder das Chloratom träte an Stelle des aus dem Methyl abgeschiedenen Wasserstoffs. Epichlorhydrin geht nun durch directe Addition mit HCl wieder in Dichlorhydrin über, welchem nach der ersten Auffassung die Formel $\Theta H_3.\Theta H_2\Theta.Cl_2\}\Theta$, nach der zweiten $\Theta H_2Cl.\Theta H_2\Theta.Cl.H\}\Theta$ zukommen würde, d. h. wenn dem Epichlorhydrin die erste Formel zukommt, so ist das aus ihm regenerirte Dichlorhydrin identisch mit dem direct aus Glycerin erzeugten, wogegen zwischen beiden bei Annahme der zweiten Formel nur Isomerie möglich wäre. Um über diese Frage zu entscheiden, hat der Verf. die beiden Dichlorhydrine auf genannte Weise dargestellt und mit einander verglichen: nach der Methode von REBOUL wurden 2 Glycerin und $1^1/_2$ Eisessig bei 100° mit Salzsäure gesättigt und fractionirt destillirt. Die Fraction 140—180° wurde mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen und hierauf im Wasserbade erst mit Chlorcalcium und dann mit wasserfreiem Kupfervitriol getrocknet. Zur Reinigung wurde nochmals bis zum constanten Siedepunkte rectificirt. — Die unreinen Fractionen des Dichlorhydrins wurden nach CARIUS' Vorschlag durch Behandlung mit grob gepulvertem Aetznatron in Epichlorhydrin übergeführt, welches man durch Fractioniren und Trocknen über wasserfreiem Kupfervitriol rein erhielt (Siedepunkt 117—118°). Durch Schütteln mit Salzsäure endlich wurde dieses wieder in Dichlorhydrin umgewandelt.

Beide Dichlorhydrine erwiesen sich als identisch:

	Dichlorhydrin aus Glycerin:	Dichlorhydrin aus Epichlorhydrin:
Siedepunkt . . .	176—177°	175—176°
spec. Gew. (bei 17,5°)	1,366	1,366

In Wasser waren beide gleich löslich.

Disulphoglycerinsäure. — Kocht man das Epichlorhydrin mit einer wässrigen Lösung von neutralem schwefligsauren Kali, so wirken beide auf einander ein und es entsteht disulphoglycerinsaures Kali, welches SCHÄUFFELEN *(C.-Bl. 1868. 427)* durch Behandlung von Dichlorhydrin mit schwefligsaurem Kali erhielt. Verf. war von der Voraussetzung ausgegangen, dass aus dem Epichlorhydrin die Sulphonsäure $\Theta H_2.\Theta H_3\Theta\}\Theta.(S\Theta_2)\Theta H$ entstehen würde nach der Gleichung:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}\Theta H_2\\ \Theta H_3\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\Theta\\ K\Theta\end{matrix}\right\}(S\Theta) = \left.\begin{matrix}\Theta H_2\\ \Theta H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta(S\Theta_2)\Theta K + KCl.$$

Da diese Voraussetzung indess nicht zutraf, so nimmt der Verf. an, dass das Kalisalz dieser Säure sofort auf ein zweites Molekül schwefligsauren Natrons einwirkt:

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}\Theta H_2\\ \Theta H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta.(S\Theta_2)\Theta K + \left.\begin{matrix}K\Theta\\ K\Theta\end{matrix}\right\}S\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta H_2K\\ \Theta H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\begin{pmatrix}S\Theta_2\\ S\Theta_2\end{pmatrix}\begin{matrix}\Theta K\\ \Theta K\end{matrix}$$

und die so entstandene Verbindung sich dann mit Wasser in disulphoglycerinsaures Kali und Kalihydrat umsetzt:

$$\text{III.}\quad \left.\begin{matrix}\Theta H_2K\\ \Theta H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\begin{pmatrix}S\Theta_2\\ S\Theta_2\end{pmatrix}\begin{matrix}\Theta K\\ \Theta K\end{matrix} + H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\begin{pmatrix}S\Theta_2\\ S\Theta_2\end{pmatrix}\begin{matrix}\Theta K\\ \Theta K\end{matrix} + K\Theta H.$$

Dass die Reaction wirklich in diesem Sinne verläuft, ergab sich aus der stark alkalischen Reaction der Flüssigkeit. — Das *Kalisalz* ist mit dem von SCHÄUFFELEN dargestellten identisch; rhombische Krystalle $\breve{P}\infty.\bar{P}\infty.0P.\infty P$, in der Richtung der Brachydiagonale gestreckt (gef. im lufttr. Salze: 10,94 Θ, 3,25 H, 19,75 S, 23,54 K u. 10,87 $H_2\Theta$ u. 10,83 $H_2\Theta$; ber. für die Formel $\Theta_3H_6\Theta(S\Theta_2\Theta K)_2 + 2H_2\Theta$: 10,84 Θ, 3,01 H, 19,38 S, 23,49 K u. 10,84 $H_2\Theta$ — gef. im wasserfreien Salze: 12,50 Θ, 2,45 H, 26,45 K u. 26,52, 26,48 K; ber. für die Formel $\Theta_3H_6\Theta(S\Theta_2\Theta K)_2$: 12,16 Θ, 2,02 H, 26,45 K). — *Barytsalz*, $\Theta_3H_6\Theta(S\Theta_3\Theta)Ba + 2H_2\Theta$ (gef. lufttr. 9,43 Θ, 2,92 H, 34,95 Ba u. 9,19 $H_2\Theta$; ber. 9,21 Θ, 2,55 H, 35,03 Ba, 9,23 $H_2\Theta$). Weisse Krusten, unter dem Mikroskope als feine concent-

risch gruppirte Nadeln erscheinend, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich. Die wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt. — *Wasserfreies Barytsalz* entsteht stets, wenn man in einer concentrirten Lösung von Chlorbarium die berechnete Menge disulphoglycerinsaures Kali auflöst und kocht, bis es sich krystallinisch ausscheidet: breitere, einzeln auftretende Prismen, selbst in heissem Wasser schwer löslich (gef. 38,42, 38,64, ber. 38,59 Ba). Ein gleiches Salz wurde auch aus dem Kalisalze erhalten, welches aus Dichlorhydrin dargestellt war (gef. 38,71 Ba). — *Bleisalz*, $Є_3H_6Θ(SΘ_2Θ)Pb + 2\,H_2Θ$ (gef. lufttr. 44,91 Pb, 7,81 $H_2Θ$; ber. 44,90 Pb, 7,80 $H_2Θ$; wasserfr. gef. 48,88 Pb, ber. 48,82 Pb). Farblose Krystalle, in Wasser leicht löslich. — *Silbersalz*, $Є_3H_6Θ(SΘ_2ΘAg)_2$ (gef. 49,94, 49,97, ber. 49,77 Ag). Weisse warzenförmige Krystalle. Ein gleiches Silbersalz wurde auch aus Dichlorhydrin gewonnen.

Es ist dem Verf. ferner gelungen, die Disulphoglycerinsäure aus der *Chlormethyloisäthionsäure* darzustellen. Letztere entsteht nach LUDW. DARMSTAEDTER durch Einwirkung von saurem schwefligsauren Natron auf Epichlorhydrin (*C.-Bl. 1869. 511.*) und geht, wie der Verf. gefunden, durch Behandlung mit neutralem schwefligsauren Natron in Disulphoglycerinsäure über. Epichlorhydrin wurde mit der concentrirten Lösung von 1 Mol. saurem schwefligsauren Natron a) im Wasserbade am aufsteigenden Kühler und b) in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. In beiden Fällen erhielt man ein Salz von der Zusammensetzung $Є_2H_6ClΘ, SΘ_2)ΘNa + \frac{1}{2}H_2Θ$ (a. gef. aus Wasser krystallisirt lufttr.: 4,89, 4,51 $H_2Θ$, 11,43 Na; aus Alkohol krystallisirt: 4,64 $H_2Θ$; ber. 4,38 $H_2Θ$, 11,19 Na; wasserfrei, gef. 11,58 Na, ber. 11,70 Na, b. gef. aus Wasser krystallisirt lufttr. 4,47, 4,46 $H_2Θ$, 11,67 Na; aus Alkohol krystallisirt lufttr. 4,56 $H_2Θ$). Nach DARMSTAEDTER krystallisirt das Salz mit $2\,H_2Θ$, was einen Wassergehalt von 15,48 erfordern würde. — Die Entstehung des chlormethyloisäthionsauren Natrons ist:

$$\left.\begin{array}{l}ЄH_2\\ ЄH_3Θ\\ Cl\end{array}\right\}Є + \left.\begin{array}{l}NaΘ\\ HΘ\end{array}\right\}(SΘ) = \left.\begin{array}{l}ЄH_3\\ ЄH_3Θ\\ Cl\end{array}\right\}Є.(SΘ_2)ΘNa$$

Kocht man dieses Salz mit der äquivalenten Menge neutralen schwefligsauren Natrons in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler, so entsteht disulphoglycerinsaures Natron nach der Gleichung:

$$\left.\begin{array}{l}ЄH_3\\ ЄH_3Θ\\ Cl\end{array}\right\}Є.(SΘ_2)ΘNa + \left.\begin{array}{l}NaΘ\\ NaΘ\end{array}\right\}(SΘ) = NaCl + \left.\begin{array}{l}ЄH_3\\ ЄH_3Θ\end{array}\right\}Є + \left(\begin{array}{l}SΘ_2\\ SΘ_2\end{array}\right)\begin{array}{l}ΘNa\\ ΘNa\end{array}$$

Die Trennung der unzersetzten Chlormethyloisäthionsäure von der entstandenen Disulphoglycerinsäure gelang durch Darstellung der Barytsalze, von denen das der ersteren Säure leicht, das der letzteren schwer löslich ist (gef. 9,52 Є, 2,80 H, 34,96 Ba u. 9,17 H_2O; ber. s. o.).

Die hier beschriebene Entstehung der Disulphoglycerinsäure dient den oben unter I, II u. III gegebenen Gleichungen als Bestätigung; denn die Substitutions- und Additionsprocesse, welche dort gleichzeitig verlaufen, gehen hier in zwei getrennten Phasen nach einander vor sich.

Epicyanhydrin. — Cyankalium und Epichlorhydrin wirken sowohl in wässriger als alkoholischer Lösung leicht aufeinander ein; es entsteht das Cyanür $Є_3H_5Θ.ЄN$. Dieses lässt sich durch Behandlung mit Schwefelsäure in die entsprechende Carbonsäure $Є_3H_5Θ.(ЄΘ)ΘH$ umwandeln, indem sich ЄN gegen (ЄΘ)ΘH austauscht. Verdünnte Cyankaliumlösung wurde unter Abkühlung mit Epichlorhydrin gemischt; es schieden sich feine Blättchen aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt, in Form von weissen breiten Prismen erhalten werden konnten; aus wässriger Lösung scheidet sich dieser Körper in glänzenden breiten, oft an einander gereihten Krystallen aus. Schmelzpunkt 162° (gef. 58,00 Є, 6,48 H, 57,53 Є, 6,46 H, 57,58 Є, 16,98 N; ber. nach der Formel $Є_3H_5O.CN$: 57,83 Є, 6,03 H, 16,87 N). Die Ueberführung dieses Epicyanhydrins in die Carbonsäure gelang nicht durch Behandlung mit Alkalien; es wurde daher das Cyanür mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in ein Glasrohr eingeschmolzen und längere Zeit auf 130° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck und glänzende farblose Nadeln waren ausgeschieden; sie wurden mit Wasser gewaschen, in Natron gelöst, die Lösung mit Barytwasser versetzt und das Barytsalz durch Alkohol abgeschieden. Durch Zusatz von Silber zu einer ammoniakalischen Lösung der Krystalle erhielt man einen weissen Niederschlag. Die Krystalle waren somit die freie Säure (gef. 47,09 Є, 5,84 H; ber. 47,06 Є, 5,88 H). Das Silbersalz schwärzt sich im Lichte nur langsam und lässt sich auf 50—60° ohne Zersetzung erwärmen (gef. 23,18 Є, 2,61 H, 51,46, 51,27 Ag; ber. 22,97 Є, 2,49 H, 51,67 Ag). — Das Bleisalz bildet breite, farblose, durchsichtige Blättchen. Die freie Säure stellt schief abgestumpfte glänzende Prismen dar, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht, auch in Alkohol löslich, schmilzt bei 225°.

Der Verf. beabsichtigt, diese Versuche fortzusetzen und namentlich das Verhalten der Säure gegen PCl_5 und $NaHSΘ_3$ zu studiren.

Auch Rhodankalium wirkt auf Epichlorhydrin ein; man erhält als Umsetzungsproduct ein gelbes Oel; ob dabei ein Körper von der Zusammensetzung $\mathrm{CH_3,CH_2O}$, $\mathrm{Cl}\}\mathrm{C.CnS}$ entsteht, ist durch weiteren Versuche zu entscheiden. (*J. pr. Chemie* [2] *I, 82*).

Ueber die Isophtalsäure und einige Derivate derselben,

von

Henry E. Storrs und R. Fittig.

Reine, von Terephtalsäure vollkommen freie Isophtalsäure krystallisirt aus der siedend gesättigten wässrigen Lösung beim Erkalten in den für sie so charakteristischen zolllangen haarfeinen Nadeln (*vergl. C.-Bl. 1869. 228.*); in Bezug auf ihre Löslichkeit steht sie in der Mitte zwischen Phtalsäure und Terephtalsäure: sie ist sehr viel schwerer löslich als jene, aber sehr viel leichter als diese. (1 Th. löst sich in 400 Th. siedendem Wasser, und in 7800 Th. von 25°.)

Isophtalsäure-Aethyläther, $\mathrm{C_6H_4}\{[\mathrm{CO(C_2H_5)O}]_2$, entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung der Isophtalsäure in der Kälte mit Salzsäure vollständig sättigt und $\frac{1}{2}$ Stunde lang am aufgerichteten Kühler auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, die abgeschiedene dickliche Flüssigkeit mit kohlensaurem Natrium und Wasser wäscht, über Schwefelsäure trocknet und destillirt (gef. 64,82 C und 6,31 H, 65,53 C und 6,36 H; ber. 64,86 C und 6,30 H). Farblose, schwach, aber angenehm riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, Siedep. 285°, erstarrt bei 0° zu einer blendend weissen strahlig krystallinischen Masse.

Nitroisophtalsäure, $\mathrm{C_6H_3(NO_2)}\{[\mathrm{COHO}]_2$, entsteht, wenn man Isophtalsäure mit rauchender Salpetersäure so lange im gelinden Sieden erhält, bis eine in Wasser gegossene Probe keinen Niederschlag mehr abscheidet, dann im Wasserbade zur Trockne dunstet, den Rückstand mehremal aus einer kleinen Menge heissen Wassers umkrystallisirt, oder auch zuerst das schwer lösliche Calciumsalz darstellt und aus diesem dann die Säure durch Salzsäure abscheidet (gef. 45,77 C und 2,58 H, 46,02 C und 2,43 H; ber. 45,50 C und 2,37 H). Krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in grossen dünnen glänzenden völlig farblosen Blättchen, ähnlich wie reine Benzoësäure aus Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schmilzt unter geringer Bräunung bei 248—249° (bei dem Nitriren der Isophtalsäure entsteht gleichzeitig noch eine in Wasser leicht lösliche und in concentrisch gruppirten Prismen krystallisirende Säure, welche der geringen Ausbeute wegen nicht genauer untersucht werden konnte; ihr Schmelzpunkt liegt 10—15° niedriger). — *Calciumsalz*, $\mathrm{C_8H_3(NO_2)O_4.Ca} + 3\frac{1}{2}\mathrm{H_2O}$; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, krystallisirt in warzigen Anfangs farblosen, im Lichte rasch röthlich werdenden Aggregaten (gef. 12,79 Ca und 19,54 $\mathrm{H_2O}$; 12,83 Ca und 19,27 $\mathrm{H_2O}$: ber. 12,82 Ca und 20,19 $\mathrm{H_2O}$). — *Bariumsalz*, $\mathrm{C_8N_3(NO_2)O_4.Ba} + 2\frac{1}{2}\mathrm{H_2O}$. Im Wasser noch schwerer löslich als voriges, schöne glänzende Krystallnadeln gegen das Licht noch empfindlicher (gef. 34,86 Ba und 11,68 $\mathrm{H_2O}$; ber. 35,04 Ba und 11,51 $\mathrm{H_2O}$). — *Aethyläther*, $\mathrm{C_8H_3(NO_2)O_4.(C_2H_5)_2}$, entsteht ebenso wie der Aether der Isophtalsäure; krystallinische aus sehr feinen Nadeln bestehende Masse; einmal als farblose und durchsichtige gutausgebildete Prismen erhalten; Schmelzpunkt 83,5°. In heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und Wasser sehr wenig löslich.

Amido-Isophtalsäure, $\mathrm{C_6H_3(NH_2)}\{[\mathrm{COHO}]_2$, entsteht aus der vorigen durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure, Eindunsten der Lösung auf dem Wasserbade, Wiederauflösen des Rückstandes, Fällen mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Filtrats (gef. 53,04 C und 3,87 H; ber. 53,04 C und 3,87 H). In kaltem Wasser und kaltem Alkohol sehr wenig, leichter beim Kochen löslich, doch immer schwieriger als die Nitrosäure. Krystallisirt aus siedendem Wasser in fast farblosen glänzenden Blättern, aus Essigsäure enthaltenden Lösungen und aus Alkohol in Prismen, bräunt sich leicht im Lichte, Schmelzpunkt über 300°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, unter theilweiser Zersetzung in nadelförmigen Krystallen, zersetzt sich bei starkem Erhitzen in Anilin und Kohlensäure:

$$\mathrm{C_6H_3(NH_2)}\{[\mathrm{COHO}]_2 = \mathrm{C_6H_5(NH_2)} + 2\,\mathrm{CO_2};$$

giebt mit Säuren und Basen beständige Salze: *Salzsäuresalz* $\mathrm{C_8H_5(NH_2)O_4.HCl} + \mathrm{H_2O}$. In reinem Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure (gef. 15,65 HCl und 7,59 $\mathrm{H_2O}$: ber. 15,50 HCl und 7,65 $\mathrm{H_2O}$), verliert bei 100° noch keine Salzsäure. — *Schwefelsäuresalz*, $(\mathrm{CH_5(NH_2)O_4})_2.\mathrm{H_2SO_4} + \mathrm{H_2O}$. Leicht löslich in Wasser, daraus in farblosen, concentrisch gruppirten Prismen krystallisirend (gef. 20,72 $\mathrm{H_2SO_4}$ und 3,75 $\mathrm{H_2O}$; ber. 20,50 $\mathrm{H_2SO_4}$ und 3,77 $\mathrm{H_2O}$. — *Kupfersalz*, $[\mathrm{C_8H_4(NH_2)O_4}]_2.\mathrm{Cu}$. Lebhaft grün gefärbter, dem Scheelischen Grün sehr ähnlicher in Wasser unlöslicher Niederschlag, von wechselnder Zusammensetzung (gef. 12,1—17,3, ber. 14,07 Cu)

Hiernach ist die Isophtalsäure eine beständigere Säure als die Phtalsäure; denn die Nitrophtalsäure geht bei gleicher Behandlung nicht in die entsprechende Amidosäure über, sondern zerfällt in Amidobenzoësäure und Kohlensäure. (*Ann. Chem. Pharm.* *CLIII. 283.*)

Untersuchungen über Salicinderivate,

von

HUGO SCHIFF.

I. *Amide des Salicylaldehyds.* — Das Product der Einwirkung des Salicylaldehyds $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CHO \end{cases}$ auf Anilin, ist bereits 1857 von SCHISCHKOFF als Anilid der salicyligen Säure beschrieben worden. Der Vf. bezeichnet es analag dem Salhydramid als *Salhydranilid*, welches isomer mit dem Benzanilid ist:

$$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CH.NC_6H_5 \end{cases} \qquad\qquad C_6H_5.CO.N \begin{cases} H \\ C_6H_5 \end{cases}$$

Salhydranilid — Benzanilid

Die Einwirkung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. — Aethylanilin wirkt wie Anilin und giebt *Salhydräthylanilid*, $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CH\{[N.C_2H_5.C_6H_5.]_2 \end{cases}$. Braungelbes Oel, an der Luft allmälig prachtvoll grün werdend. (Gef. 79,3 C, 7,8 H, 8,0 N; ber. 79,7 C, 7,5 H, 8,1 N.)

Auch der Aethylsalicylaldehyd giebt mit Anilin und Aethylanilin analoge Verbindungen: *Aethylsalhydranilid*, $C_6H_4 \begin{cases} O.C_2H_5 \\ CH.N.C_6H_5 \end{cases}$ und *Aethylsalhydräthylanilid*, $C_6H_4 \begin{cases} O.C_2H_5 \\ CH\{[N.C_2H_5C_6H_5]_2 \end{cases}$. Beides braungelbe oder röthliche ölige Flüssigkeiten von aromatischem bitteren, zugleich würzhaftem Geruche, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Weingeist und Aether; werden durch concentrirte Säuren zersetzt.

Auch Amylamin wirkt auf den Salicylaldehyd und sein Aethylderivat ein und zwar noch leichter wie Anilin: es bilden sich ölige, indifferente Verbindungen, welche nicht näher untersucht wurden.

Versuche in den beschriebenen Aniliden des Salicylaldehyds den noch vorhandenen alkoholischen Wasserstoff durch Metalle zu ersetzen, führten zu keinem Resultate; der Verf. prüfte deshalb die Einwirkung der Basen auf einige Salicylüre; durch Einwirken von Kupfersalicylür auf Anilin, resp. auf Amylamin wurde erhalten:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \begin{cases} CH.N.C_6H_5 \\ O \end{cases} \\ \qquad\qquad Cu \\ C_6H_6 \begin{cases} O \\ CH.N.C_6H_5 \end{cases} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_4 \begin{cases} CH.N.C_5H_{11} \\ O \end{cases} \\ \qquad\qquad Cu \\ C_6H_4 \begin{cases} O \\ CH.N.C_5H_{11} \end{cases} \end{matrix}$$

Kupfersalhydranilid — *Kupfersalhydramylid*

Ausserdem hat der Vf. noch durch Einwirkung von Kupfersalicylür auf Toluylendiamin eine Verbindung erhalten, der er hiernach den Namen *Kupfersalhydrotoluylenamid* und die Formel $Cu \begin{Bmatrix} O.C_6H_4.CH = N \\ O.C_6H_4.CH = N \end{Bmatrix} C_7H_6$ giebt, und endlich hat er die Einwirkung von Chlorcyan auf Kupfersalicylür versucht, welche in concentrirter wässriger Lösung nach der Gleichung

$$C_7H_5MO_2 + CyCl + H_2O = C_7H_6O_2 + MCl + CyHO$$

verläuft; d. h. es wird Aldehyd regenerirt. Chlormetall entsteht und das Cyan tritt als Cyansäure auf, welche sich in Ammoniumcarbonat umsetzt. Lässt man dagegen beide Körper bei 100—120° auf einander reagiren, so wird das Chlorcyan vollständig absorbirt, es entsteht Cyankupfer neben einer harzigen Substanz und ein Oel destillirt über, welches beim Erkalten zu seideglänzenden Nadeln erstarrt. Letztere sind Chlorsalicylaldehyd. (*Ann. Chem. Pharm. CL. 193.*)

II. *Künstliche Bildung des Populins.* — Populin wird nach Piria durch Säuren u. Alkalien unter Wasseraufnahme in Salicin und Benzoësäure gespalten und ist demnach als Benzoylsalicin zu betrachten. Salicin zerfällt bekanntlich unter Wasseraufnahme in Traubenzucker und Saligenin und andererseits durch Einwirkung von Salpetersäure unter Sauerstoffaufnahme und Wasserabgabe in Helicin. Das Benzoylderivat des letzteren endlich lässt sich in Populin überführen. Demnach hat man nach dem Verf., wenn man den Traubenzucker als den ersten Aldehyd des Mannits betrachtet:

$$\underset{\text{Mannit}}{\mathrm{C_6H_8(\Theta H)_6}} \qquad\qquad \underset{\text{Traubenzucker}}{\mathrm{C_6H_7}\begin{cases}\Theta\\ (\Theta\mathrm{H})_5\end{cases}}$$

und wenn man das Saligenin, $\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{CH_2.\Theta H}\end{cases}$ schreibt für Salicin, Populin und Helicin (s. u.) die Formeln:

$$\underset{\text{Salicin}}{\begin{matrix}\mathrm{C_6H_7}\begin{cases}\Theta\\ (\Theta\mathrm{H})_4\\ \Theta\end{cases}\\ \mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\\ \mathrm{CH_2.\Theta H}\end{cases}\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Populin}}{\begin{matrix}\mathrm{C_6H_7}\begin{cases}\Theta\\ (\Theta\mathrm{H})_3\\ \Theta.\mathrm{C_7H_5\Theta}\end{cases}\\ \mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\Theta\\ \mathrm{CH_2.\Theta H}\end{cases}\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Helicin}}{\begin{matrix}\mathrm{C_6H_7}\begin{cases}\Theta\\ (\Theta\mathrm{H})_4\\ \Theta\end{cases}\\ \mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\\ \mathrm{CH\Theta}\end{cases}\end{matrix}}$$

(vergl. die vorläufige Mittheilung *C.-Bl. 1870. 36—38.*)

Die künstliche Bildung des Populins gelingt nicht (wie Phipson angiebt) durch Einwirkung von Benzoësäure, wohl aber von Chlorbenzoyl auf Salicin. Man verfährt am besten wie folgt: Man bringt 10—15 Grm. Salicin (getrocknet und fein gepulvert) und 40—50 Gr. Chlorbenzoyl in eine kleine Kochflasche mit breitem Boden, auf welche man eine lange, oben fein ausgezogene Röhre setzt, lässt 24 Stunden lang bei mittlerer Temperatur stehen, erwärmt weitere 24 Stunden auf etwa 40° und lässt die darauf folgenden 48 Stunden die Temperatur sehr allmälig auf 80° steigen. Das Product wird mit dem mehrfachen Volumen absoluten Aethers versetzt, wodurch das unveränderte Salicin gänzlich abgeschieden wird. Die ätherische Lösung wird filtrirt, der Aether abdestillirt und der noch viel Chlorbenzoyl enthaltende Rückstand mit dem zwanzigfachen Volumen Wasser versetzt, worauf sich eine harzige Masse ausscheidet, die stark nach Benzoëäther riecht. Man kocht unter 3—4 maliger Erneuerung obiger Wassermenge so lange aus, als noch Benzoëäther mit den Wasserdämpfen entweicht, dampft die wässrigen Auszüge ein, trocknet den Rückstand bei 100° und behandelt mit absolutem Aether. Dieser löst Benzoësäure und lässt einen fast weissen krystallinischen Rückstand von *Monobenzoylsalicinin* (Populin). Die mit Wasser ausgekochte harzige Masse wird mit überschüssigem absoluten Aether behandelt, welcher *Tetrabenzoylsalicin* löst und noch *Mono-* sowie *Dibenzoylsalicin* zurücklässt, die beide mittels siedenden Wassers ausgezogen werden können. — Man kann das Benzoylsalicin auch durch Zusammenschmelzen von Benzoëanhydrid und Salicin erhalten.

Benzoylsalicin (Populin), $\mathrm{C_6H_7\{\Theta.(\Theta H)_3(\Theta.C_7H_5\Theta)—\Theta—(CH_2.\Theta H)\}C_6H_4} + \mathrm{2H_2\Theta}$ wird nach Piria schon unter 100° wasserfrei, nach des Verfassers Beobachtungen schon im Vacuum über Schwefelsäure (gef. 61,4 C und 5,9 H; ber. für $\mathrm{C_{20}H_{22}\Theta_8}$: 61,5 C und 5,7 H). Durch Vergleichung des auf dem genannten Wege künstlich erzeugten Populins mit von Piria selbst dargestelltem natürlichen (aus dem Turiner Laboratorium) konnte Verf. die Identität beider Substanzen darthun; nur zeigten sich im Geschmack und Geruch Differenzen. Bezüglich der Löslichkeit im Wasser fand Verf. 1:2400 bei 15° und 1:42 bei 100°. (Braconnot 1:2000 kalt und 1:70 kochend; Piria 1:1900 bei 9°); für das Piria'sche Populin 1:40 bei 100°. Das Populin löst sich in wenig concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, welche Lösung durch Kalilauge zuerst rothviolet, dann rasch farblos wird.

Dibenzosalicin, $\mathrm{C_6H_7\{\Theta.(\Theta H)_2.(\Theta.C_7H_5\Theta)_2—\Theta—(CH_2.\Theta H)\}.C_6H_4}$. Lässt sich aus dem wie oben beschrieben erhaltenen Gemenge von dem Populin durch Wasser und von dem Tetrabenzosalicin durch Aether trennen. Doch ist es schwer, es völlig rein zu erhalten. (Gef. 64,4 C u. 5,6 H; 65,6 C u. 5,5 H, 66,6 C u. 5,2 H; 66,7 C u. 5,0 H; ber. 65,6 C u. 5,3 H.) Es haftet hartnäckig eine braunfärbende Substanz an,

die in Alkohol nur wenig löslich ist. Kocht man daher mit einer grösseren Menge Alkohol und giesst die nahezu erkaltete Lösung in Wasser, welches mit sehr wenig Salzsäure angesäuert ist und wiederholt diese Operation, so lässt sich das Dibenzosalicin in kaum krystallinischen Flocken erhalten, die zu einer erdigen Masse austrocknen. Kaum in Wasser löslich, wenig bitter schmeckend, nur schwach mit Schwefelsäure roth werdend; in Aether etwas mehr löslich als das Populin.

Tetrabenzosalicin, $C_6H_7\{O.(O.C_7H_5O)_4-O-(CH_2.OH)\}C_6H_4$. Nicht krystallisationsfähig wird aus dem rohen Producte durch Auflösen in Weingeist und Eingiessen in eine grössere Menge Wasser gereinigt. Verf. zweifelt kaum, dass dieses Product auch *Tribenzosalicin* enthält, woraus sich der bei den Analysen gefundene Mangel an Kohlenstoff und Ueberschuss an Wasserstoff erklären würde. (Gef. 69,4 C und 5,0 H, 70,5 C und 5,3 H; ber. 70,2 C und 4,9 H). Harzige Masse, unter 100° schmelzend, und beim Erkalten zu einer weissen seideglänzenden, dem gebleichten Schellack ähnlichen amorphen Substanz erstarrend. Geschmacklos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung giebt, mit Schwefelsäure erhitzt, Benzoëäther. Kalte concentrirte Schwefelsäure erzeugt keine rothe Färbung; geht mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre erhitzt in Saliretin und braunschwarze Zersetzungsproducte des Zuckers über.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Unterscheidung der vegetabilischen Gespinnstfasern; von MARCEL VÉTILLART. Die sechs **Faserstoffe: Lein, Hanf, Baumwolle**, Jute (von *Corchorus capsularis)*, Chinagras (von *Urtica utilis)* und neuseeländischer Flachs *(Formium tenax)* lassen sich auf mikroskopischem Wege wie folgt unterscheiden. Man legt den gesponnenen oder gewebten Faserstoff $^1/_2$ Stunde lang in eine schwache Sodalösung und wäscht. Falls er appretirt war, muss man ihn mit schwach alkalischem Wasser kochen und war er gefärbt, so ist die Farbe möglichst zu entfernen. Zur Beobachtung des Längsschnittes zieht man dann einige etwa centimeterlange Fasern aus und bringt sie auf den Objectträger des Mikroskops. Um Querschnitte herzustellen, nimmt man einen etwa federkieldicken und 3 Centim. langen Büschel paralleler Fasern, bindet sie in der Mitte zusammen, taucht beide Hälften nacheinander in eine gute Leimlösung, ohne indess die parallele Lagerung zu ändern, und lässt 12 Stunden lang trocknen. Dann presst man den Büschel in die cylindrische Höhlung einer Schraubzwinge fest ein und macht mit dem Rasirmesser feine Schnitte, welche man mit dem Objectträger auffängt. Ausserdem braucht man eine Lösung von 1 Th. Jodkalium in 100 Th. Wasser mit Zusatz von freiem Jod. Von dieser bringt man einen Tropfen auf das Objectglas, legt die Probe hinein, entfernt nach einiger Zeit die überschüssige Lösung durch Fliesspapier, bedeckt mit einem Deckgläschen und lässt von der Seite einige Tropfen einer verdünnten Lösung von englischer Schwefelsäure in Wasser oder Glycerin einfliesen, deren Ueberschuss man ebenfalls durch Fliesspapier entfernt. — *Leinfaser*, Längsansicht einzelne, nicht zusammenhängende Fasern, 10—60 Mm. lang, gleichförmig dick, im Innern mit feinem Kanale, glatt, mit Jod und Schwefelsäure blau; eine körnige Substanz im Kanale gelb; Querschnitt: Vielecke, ohne Zusammenhang, blau, im Innern gelb. *Hanf* L.: Fasern stark zusammengehäuft, jede von einer dünnen, durch Jod gelb gefärbten Schicht eingehüllt; fast so lang, wie die Leinfaser, aber dicker und weniger glatt; Enden dick und kurz spatelig; mit Jod oder Schwefelsäure blau oder grünlichblau. Q: fest in einander verwirrt, stark zusammenhängend, mit Jod am Rande gelb, in der Mitte blau, im Innern farblos. *Baumwolle.* L: Fasern einzeln, bandförmig gewunden, mit seitlichen Wülsten; durch Jod blau; Fasern 10, 20, 25—40 Mm. lang. Q: einzeln, nierenförmig gerundet, mit Jod blau, innen und aussen gelbgefleckt. *Jute.* L: sehr stark zusammenhängend, Enden wellig, 1,5—5 Mm. lang, Mittelkanal weit, ungleichförmig, leer, Enden flach, gerundet, mit Jod hell- oder dunkelgelb. Q: stark zusammenhängend, geradlinige Vielecke, ähnlich der Leinfaser, aber weitere Höhlung, mit Jod gelb, aussen dunkelgelb. Sehr weisse Jutefaser wird schmutzigblau oder grünlich. *Chinagras.* L: Fasern getrennt; verschieden dick, oft sehr breit, im Kanal eine gelbe, körnige Substanz, die mit Jod braun wird; mitunter leicht gestreift, 50—120 Mm. lang; mit Jod blau. Q: unregelmässig, mit einspringenden Ecken; wenig zusammenhängend, Höhlung weit, mit durch Jod gelb und braun gefärbter Substanz gefüllt; Schnitte bedeutend grösser als alle übrigen, mit Jod blau. *Neuseeländischer Flachs.* L: sehr feine regelmässige Streifen, 5—12 Mm. lange gleichmässig dicke Fasern im Mittelkanal; Längenseiten eingerollt, nach den Enden allmälig verjüngt; mit Jod gelb und um so weniger dunkel, je weisser die Faser ist. Q: ähnlich wie Jute, aber mit gerundeten polygonen Ecken; weite Höhlung gerundet, mit Jod gelb. *(Compt. rend. LXX. 1116.)*

Geschichtliches über das Puddeln und über den Richardson'schen Process. Der Erfinder des Puddleprocesses ist Granage (Patent von 1766); mit der Verbesserung desselben beschäftigten sich unter Anderen Peter Onions (1783) und Cort (1784). Seitdem sind nur unbedeutende Fortschritte gemacht, wenngleich nicht geleugnet werden kann, dass man jetzt viel sicherer arbeitet. Die ersten Herde waren aus Sand, später wurden sie durch eiserne ersetzt (Samuel Baldwyn Rogers). J. Hall führte Eisenoxyd als Zuschlag zur Oxydation des Kohlenstoffs ein und der Zusatz von Schlacke war die letzte bedeutende Verbesserung des Cort'schen Processes. Richardson führte die ersten gelungenen Versuche aus, um Gebläsewind von unten her in das Metallbad einzublasen. Gewisse Umstände führten eine Unterbrechung dieser Versuche herbei und erst Bessemer war es vorbehalten, diesen Weg mit glänzendem Erfolge in der Stahlbereitung zu verfolgen. Richardson leitete comprimirte Luft durch die hohle Rührkrücke in das schmelzende Roheisen, aber nur bis zum Eintritt der Kochperiode, wobei unter vollständiger Entfernung von Kieselsäure und Kohlenstoff die Schmelzperiode sich von 40 auf 10 Minuten reducirt, aber wobei wegen der hohen Temperatur das Luppenmachen länger dauert. *(Rev. univers. XXV. und XXVI.; Berg. und Hüttenm. Z. XXIX. 228.)*

Goldausbeute am Ural. Es wurden gewonnen:

		Pud ca.	Werth in Rubel ca.
In den Kronsgoldseifen (von 1825—1869)			
	Bez. Bogoslawsk	1441	18086984
	- Katharinenburg	1394	17971074
	- Slatoust	2177	28196429
	- Goroblagodatsk	297	3681362
in den Privatgoldseifen (von 1819—1869)		9187	105204980
	Summa	14596	173140829

(B. u. Hüttenm. Z. XXIX. 241.)

Ueber den Kohlensäuregehalt der Luft in Schulzimmern; nach Dr. Breiting. Die Luft eines Schulzimmers von 251,64 Cubikm. Inhalt, 10,54 □M. Fensterfläche, mit einer Thür wurde von Stunde zu Stunde untersucht, während 64 Kinder in demselben Unterricht hatten.

Vormittags.			Nachmittags.		
7¾ Uhr	vor Beginn der Stunde	2,21 p. c. [!] CO_2	1¾ Uhr	vor der Stunde	5,3 p. c. CO_2
8 -	bei - - -	2,48 - -	2 -	Beginn d. Stunde	5,52 - -
9 -	Ende - -	4,80 - -	3 -	vor der Pause	7,66 - -
9 -	nach der Pause	4,7 - -	3 -	nach - -	6,46 - -
10 -	vor - -	6,87 - -	4 -	Ende d. (Gesangs)-Stunde	9,36 - -
10 -	nach - -	6,23 - -			
11 -	Ende der Stunde	8,11 - -	4 -	im leeren Zimmer	5,57 - -
11 -	im leeren Zimmer	7,30 - -			

Bemerkt wird, dass die reine Atmosphäre 0,04 p. c. Kohlensäure enthält und dass im Allgemeinen ein Kohlensäuregehalt von über 1 p. c als gesundheitsschädlich angesehen wird. *(Deutsche Vierteljahrschr. f. Gesundheitspf. Der Fortschritt XXI, 222.)*

Ueber eine Indigoprobe aus Cochinchina; von R. E. Meyer. Dieselbe zeigte einen verhältnissmässig geringen Gehalt an färbender Substanz: im Mittel 51,85 p. c. (vergleichsweise ergaben andere Proben: Bengal I: 55, II: 63,5, III: 68,25, IV: 69,5; Guatemala I [sehr ordinär] 55,25, II [ordinär]: 57,75). Die Waare bildete flache Stücke von 3—6 Gr., war ziemlich leicht, porös, an der Zunge haftend, Farbe rein blau, ohne violette Nüance. Der Aschengehalt war sehr bedeutend, geradezu abnorm: 22,36 (Bengal I: 6,63, Guatemala I: 11,34, II: 7,68). Die Asche bestand zum grössten Theile aus phosphorsaurem Kalk, sehr wenig kohlensaurem Kalk, etwas Eisen, Aluminium, Magnesium und Natrium. Dagegen fand sich keine Spur von Kalium. Es scheint hiernach, dass ein Fehler in der Fabrication zu Grunde liegt. Nimmt man den Werth des Bengal IV mit 69,5 p. c. Indigotin als Maassstab (gegenwärtig 29 Fr. pro Kilogr.), so beträgt der des Cochinchina höchstens 21,60 Fr. Durch eine Behandlung mit Salzsäure würde sich der Handelswerth wesentlich erhöhen lassen. Verf. verminderte den Aschengehalt auf diese Weise bis auf 3,74 p. c. *(Bull. Soc. Ind. Mühlh. XL. 253.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 31. **Chemisches Central-Blatt.** 3. August 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

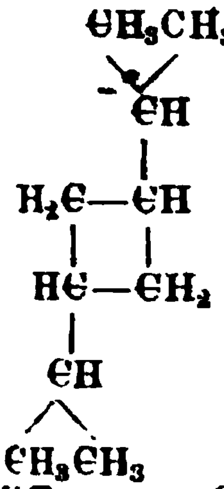
Wochenbericht.

J. Vollhard, die Begründung der Chemie durch Lavoisier. *(J. pr. Ch. [2] II. 1.)* — **J. M. Heath**, Ueber die Umwandlung der Wärme in mechanische Arbeit. *(Phil. Mag. [4] XL. 51.)* — **E. Mulder**, Geschwindigkeit der Molecularbewegung und des Schalles in Gasen. *(Poggend. Ann. CXL. 288.)* — ***R. Rieth**, Ueber die Grösse des Gasmoleküls anorganischer Verbindungen. *(Ber. ch. Ges. III. 666.)* — **H. Baumhauer**, Ueber Aetzfiguren und die Erscheinungen des Asterismus von Krystallen. *(Poggend. Ann. CXL. 271.)* — **Fr. Rossetti**, Ueber das Maximum der Dichte und den Gefrierpunkt der Mischungen von Alkohol und Wasser. *(Poggend. Ann. CXL. 329;* vergl. *C.-Bl. 1870. 369.)* — **L. Dufour** untersucht die *Beschaffenheit der Flamme* in der Weise, dass er, statt sie durch ein Drahtnetz zu durchschneiden, sie durch einen breiten dünnen Wasserstrahl (Wasserlamelle) oder einen ähnlich gestalteten Luftstrom theilt. Es werden dabei die heissen Gase weggeführt und man kann das Auge dem Querschnitte des Flammenkegels nahe bringen u. selbst mit der Lupe beobachten. Auch könnte man die weggeführten Gase zur weiteren Untersuchung auffangen. *(Bull. Soc. vaudoise, Avril 1869; Poggend Ann. CXL. 331.)* — **C. Schultz-Sellak** macht Bemerkungen über die *Farbe des Jods*. Dünne Jodplatten sind mit braunrother Farbe durchsichtig; schon durch eine Schicht von sehr geringer Dicke geht nur das äusserste Roth hindurch. Das geschmolzene Jod scheint die gleiche Farbe zu besitzen. Der Joddampf dagegen erscheint violett, durch denselben wird das violette und blaue Licht am wenigsten geschwächt; von den übrigen Theilen des Spectrums wird nur Roth (nicht das äusserste, sondern das in der Nähe von B gelegene) durch eine dickere Schicht noch merklich durchgelassen. Die Auflösungen des Jods zeigen theils genau die Farbe des festen Jods (Wasser, Alkohol, Essigsäure), theils die des Joddampfes (in Schwefelkohlenstoff, Zinnchlorid, Phosphorchlorür). Das Jod kann in diesen Flüssigkeiten nicht als chemisch verändert betrachtet werden; dem optischen Verhalten nach könnte man geneigt sein, es in den erst genannten Flüssigkeiten als Flüssigkeit, in den letztgenannten als Gas gelöst zu betrachten. Die gefärbten Gase und Dämpfe, wie salpetrige Säure, Chlor, Brom und deren Verbindungen, unterscheiden sich in der Farbe im Allgemeinen wenig von den gleichen festen und flüssigen Stoffen, nur dass die feinen Absorptionslinien der Gasspectren den Flüssigkeiten fehlen; doch lässt der Dampf des Indigblaus vorzugsweise nur Roth hindurch. Für die unsichtbaren Wärmestrahlen scheint nach Tyndall eine ähnliche Uebereinstimmung der Absorption im flüssigen und gasigen Zustande stattzufinden; das Wasser jedoch absorbirt im flüssigen Zustande die dunkle Wärme (Tyndall), für welche es in Dampfform nur ein geringes Absorptionsvermögen besitzt (Magnus). *(Poggend. Ann. CXL. 334.)* — **A. Hayes** führt die *Farbe des Genfer Sees* auf Reflexion und Refraction des vom blauen Himmel ausgehenden Lichtes zurück. Das Wasser des Sees gehört zu den farblosen (kalkhaltigen), welchen diese Eigenschaft allein zukommt. Die gewöhnliche

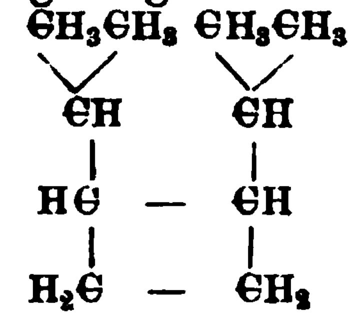
chemische Analyse des Wassers giebt keinen Aufschluss über die Ursache der Farbe. Man muss das Wasser mit einigen Tropfen basisch essigsauren Bleies und eine andere Portion mit klarer wässriger Seifenlösung schütteln; die mikroskopische Untersuchung des noch feuchten Bleiniederschlages ergiebt die Abwesenheit von Farbstoff und die Untersuchung des gelösten Seifenniederschlages die organisirter Wesen. Die Farbe des Genfer Sees wechselt mit der Beschaffenheit des Himmels (Abends, bei bewölktem Himmel). Andere farblose Wässer zeigen die blaue Farbe nicht, weil der Himmel über ihnen nicht so blau ist, wie über dem Genfer See. *(L'Inst. XXXVIII. 215.)* — **Th. Poleck**, Ueber naturwissenschaftliche Sachverständige. *(Vjhrsschr. prakt. Pharm. XIX. 321.)*

Th. Bolas und **Ch. E. Groves** haben *Kohlenstofftetrabromid*, CBr_4, dargestellt. Brom wirkt nicht auf Schwefelkohlenstoff ein, auch wenn es lange damit auf 150—180° erhitzt wird (Kolbe), auch scheint sich das Bromid nicht zu bilden, wenn die gemischten Dämpfe durch ein rothglühendes Rohr gehen. Dagegen gelingt diese Umwandlung des Schwefelkohlenstoffes durch Brom bei Gegenwart von Bromjod oder Antimontrijodid. Es werden 2 Thle. Schwefelkohlenstoff, 14 Thle. trocknes Brom und 3 Thle. Jod (oder 8 Thle. Antimontribromid) im geschlossenen Rohre 48 St. auf 150° erhitzt (bei 100° erfolgt die Reaction langsamer), der Röhreninhalt mit überschüssiger Natronlauge destillirt, bis mit dem Wasser kein Tetrabromid mehr übergeht, möglichst von anhängender Feuchtigkeit befreit und in wenig festem Alkohol gelöst, woraus das Bromid beim Erkalten in grossen glänzenden Tafeln krystallisirt. Kochen darf man die alkoholische Lösung nicht, sonst erleidet man grossen Verlust. Gegenwart von wenig Schwefelkohlenstoff verhindert die Krystallisation; ist solcher vorhanden, so muss man ihn an der Luft verdunsten lassen. Man kann CBr_4 auch aus Brompikrin darstellen (vergl. *C.-Bl. 1870. 402.)*, da sich aber das Brompikrin in der Wärme unter Entwickelung von Brom und salpetriger Säure zersetzt, so ist die Reaction in einem offenen Gefässe vorzunehmen. Man digerirt 12 Thle. Antimontribromid mit 10 Thl. Brompikrin und 8 Thl. Brom, bis eine neutralisirte Probe nicht mehr nach Brompikrin riecht (36 St.) und reinigt in angegebener Weise. Bei Anwendung von Bromjod statt Antimonbromür verläuft die Reaction viel langsamer. Ausbeute 40 p. c. Aus Bromoform erhält man CBr_4, wenn man 2 Thl. desselben mit 3 Thl. Brom und 1 Thl. Jod oder mit 2 Thl. Brom und 3 Thl. Antimonbromür 24 St. auf 150—160° erhitzt (bis beim Oeffnen des Rohrs kein HBr mehr entweicht). Das Kohlenstofftetrabromid (gef. 3,63 und 3,62 p. c. C, 96,06—96,51 Br, ber. 3,62 C und 96,28 Br) bildet weisse glänzende Tafeln, und schmilzt bei 91°, (das aus Brompikrin dargestellte schmolz bei 93°, wahrscheinlich weil es etwas C_2Br_6 enthielt), besitzt einen ätherischen, an den des Kohlenstofftetrachlorids erinnernden Geruch und süsslichen Geschmack. Es ist fast unlöslich in Wasser, ertheilt ihm aber Geruch und Geschmack, löst sich sehr leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Bromoform, Benzol und Petroleum, auch leicht in heissem Alkohol; beim Erhitzen der alkoholischen Lösung entsteht Aldehyd und Bromwasserstoff, die Zersetzung scheint aber selbst bei 100° nicht vollständig zu sein. Die alkoholische Lösung brennt mit blassgrüner Flamme. Durch alkoholische Kali- oder Natronlösung wird es schnell zersetzt nach $CBr_4 3 Na.C_2H_5O + 3 NaHO = 4 NaBr + Na_2CO_3 + C_2H_5.HO$. Wässrige Kali- oder Natronlösung greift es bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, sehr langsam bei 100°; dagegen wird es bei 150° und darüber zu Bromid und kohlensaurem Salze zersetzt. Kalte Schwefelsäure greift es nicht an, beim Erwärmen entwickelt sich aber der Geruch nach Phosgen. Es lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Sein Dampf zerfällt in einem rothheissen Rohre in Kohlenstoff und Brom; daneben entsteht etwas krystallinische Substanz, welche die Reactionen und den Schmelzpunkt des Tribromids C_2H_4 von Reboul zeigt. Natriumamalgam scheint es zunächst in Bromoform, CBr_3H, und dann in Methylendibromid, $C_2Br_2H_2$, zu verwandeln; eine kalt gesättigte alkoholische Lösung wurde mit ihrem Volumen Wasser versetzt, wobei sich viel Substanz in fein vertheiltem Zustande abschied, die auf Zusatz von Natriumamalgam allmälig verschwand und einem Oele Platz machte; getrocknet gab dieses 92,48 p. c. Br, während Bromoform 94,86 und Methylendibromid 91,95 p. c. Br verlangt. Durch Bromjod wurde das Oel wieder in das Tetrabromid verwandelt. Vff. wollen noch Ammoniak und Silbersalze (oxalsaures S., Cyansilber etc.) auf das CBr_4 einwirken lassen. *(J. ch. Soc. [2] VIII. 161.)* — Nach **A. Ladenburg** wird *Stanntriäthyl* beim Erwärmen mit conc. Salzsäure zu Stanndiäthylchlorür (Schmelzp. 85°; Analyse) zersetzt nach $Sn_2(C_2H_5)_6 + 4 HCl = 2 Sn(C_2H_5)_2Cl_2 + 2 C_2H_5.H + H_2$. 2 Mol. Stanntriäthyl setzen sich mit 1 Mol. Zinnchlorid zu Stanntriäthylchlorür (Siedep. 206—210°) u. Zinn um nach: $2 Sn_2(C_2H_5)_6 + SnCl_4 = 4 Sn(C_2H_5)_3Cl + Sn$. Stanntriäthyl wird also leicht in Körper zerlegt, welche dem Grubengastypus angehören; die stark reducirenden Eigenschaften des Stanntriäthyls lassen sich vielleicht zur Synthese benutzen. *(Ber. ch. Ges. III. 647.)* — **W. v. Schneider** behandelt die Constitution des *Diamylens*. Die Leichtigkeit, mit welcher das Diamylen wie das Amylen 2 At. Brom aufnimmt, sprechen dafür, dass es wie dieses zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthält; das Diamylen könnte sich also in der Weise bilden, dass in jedem Amylenmolekül, $\frac{CH_3}{CH_3} > CH-CH=CH_2$, ein Wasserstoffatom seinen Platz wechselt:

$^{\Theta H_3}_{\Theta H_3}> \Theta H - \Theta H_2 - \Theta H = \Theta H - \Theta H_2 - \Theta H <^{\Theta H_3}_{\Theta H_3}$. Allein da sich das Diamylen schon beim Schütteln von Amylen mit Schwefelsäure bildet, so ist diese Annahme nicht wahrscheinlich, annehmbarer scheint die Vorstellung, dass sich die doppelten Bindungsstellen öffnen und an diesen Stellen die Anlagerung statt hat:



oder



Dafür sprechen die Oxydationsproducte des Diamylens (vergl. J. Walz *C.-Bl. 1870. 71.)*. Vf. erhielt bei der Behandlung des Diamylens mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure neben Kohlensäure und Essigsäure als Hauptmasse ein indifferentes Oel, $\Theta_{10}H_{20}\Theta$ (gef. 76,23 p. c. Θ und 12,85 H; ber. 76,92 Θ u. 12,82 H) und eine ölige Substanz mit schwach sauren Eigenschaften, von der Zusammensetzung der Oenanthsäure, $\Theta_7H_{14}\Theta_2$ (gef. 64,15 p. c. Θ und 10,85 H, ber. 64,6 Θ und 10,8 H). Aus den beiden nebenstehenden Formeln lässt sich die des indifferenten Oels ableiten, wenn man zwischen die beiden oben seitlich gebundenen Θatome ein Θatom einschaltet; aus diesen dann die der Säure, wenn man an Stelle der einen Gruppe



ein ΘH setzt. Die schwach sauren Eigenschaften dieser Säure lassen sich leicht verstehen, da sie ein Carboxyl enthält, in welchem eine Sauerstoffaffinität durch ein Atom H ersetzt ist. *(Ber. ch. Ges. III. 639.)*. — **A. Kekulé** giebt Beiträge zur Kenntniss der *Crotonsäuren*. Der aus Aldehyd dargestellte Crotonaldehyd liefert mit Silberoxyd crotonsaures Silber; er geht ausserdem durch directe Oxydation, sowohl bei Einwirkung von Sauerstoff als von Luft, leicht in Crotonsäure über, diese Crotonsäure ist fest und krystallisirbar; sie schmilzt bei 71—72°. Der Siedepunkt wurde im Destillirkölbchen zu 180—181° gefunden, bei einer Destillation nach Kopp zu 182° (corr. 184,7), als der ganze Quecksilberfaden im Dampf stand zu 189°. Sie sublimirt in der Sonne in grossen rhombischen Tafeln, löst sich bei 19° in 12,47 Thl. Wasser und krystallisirt aus der Lösung nach vom Rath monoklinisch. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt sie nur Essigsäure. Die Crotonsäure aus dem Cyanallyl des Senföls schmilzt bei 72° (Will und Körner, Bulk), siedet nach Bulk bei 183,8° (corr. 187) und löst sich nach B. bei 15° in 12,07 Thl. Wasser. Auch Winkelmessungen von Knop stimmen mit denen von vom Rath überein, so dass beide Säuren wohl als identisch zu betrachten sind und man annehmen darf, dass auch die Crotonsäure aus Cyanallylsenföl beim Schmelzen mit Kalihydrat nur Essigsäure liefern wird. Dasselbe kann wohl auch von der Crotonsäure (Allylameisensäure) angenommen werden, welche Wislicenus *(C.-Bl. 1869. 976.)* aus der Oxybuttsäure dargestellt hat (Schmelzp. 71—72°, Siedep corr. 180—182°). Die aus synthetischem Cyanallyl dargestellte Crotonsäure halten Claus sowohl als auch Bulk für identisch mit der aus Senfölcyanallyl, aber Claus giebt an, die aus künstlichem Cyanallyl dargestellte feste Crotonsäure gebe beim Schmelzen mit Kali keine Spur Essigsäure, sondern nur Propionsäure und Kohlensäure, woraus Cl. die Formel $\Theta H_2 = \Theta H - \Theta H_2 - \Theta\Theta_2H$ ableitet, während Vf. den übrigen Crotonsäuren die Formel $\Theta H_3 - \Theta H = \Theta H - \Theta\Theta_2H$ ertheilt. Allein die Angaben von Claus erwiesen sich als irrig. Es wurde genau nach Claus Allyljodid dargestellt, dieses in Allylcyanid verwandelt und, wie Cl. that, ohne weitere Reinigung verarbeitet. Aus der mit Wasser überdestillirten Säure, welche Cl. direct zur Darstellung der von ihm beschriebenen crotonsauren Salze verwendet zu haben scheint, wurde die Säure mit Aether ausgeschüttelt und dann destillirt. Die Säure ging ohne constanten Siedepunkt zwischen 170—195° über; in dem zwischen 180—195° Ueberdestillirten bildeten sich beim Abkühlen unter 0° einzelne Krystalle, wie auch C. angiebt. Vf. stellte nun das schwer lösliche Silbersalz und aus diesem wieder die Säure dar; die ätherische Lösung gab jetzt beim Verdunsten direct Krystalle, ein beträchtlicher Theil destillirte bei 180—185° (182°) und erstarrte sofort krystallinisch; eine gewisse Menge höher siedender Producte blieb beim Erkalten flüssig. Die abgepressten Krystalle schmolzen bei 72°. Beim Schmelzen mit Kali lieferte auch diese Crotonsäure nur Essigsäure *(Ber. ch. Ges. III. 604.)* — **L. Marquardt** hat *Abkömmlinge der Muconsäure* dargestellt, welche sich an die Adipinäpfelsäure und Adipinweinsäure von Gal und Gay-Lussac *(C.-Bl. 1870. 401.)* anschliessen. Aus der Muconsäure, $\Theta_6H_8\Theta_4$, welche sich durch Natriumamalgam zu Adipinsäure reduciren lässt, wurden verschiedene Bromverbindungen dargestellt und in ihnen das Brom durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd oder Barytwasser durch HΘ ersetzt. Es wurden so erhalten *Brommuconsäure*, $\Theta_6H_7Br\Theta_4.H_2\Theta$, bei 183° schmelzende glänzende Nadeln, *Tribromadipinsäure*, $\Theta_6H_7Br_3\Theta_4$, bei 177—180° schmelzende Nadeln, *Tetrabromadipinsäure*, $\Theta_6H_6Br_4\Theta_4$, bei 210° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Die bromfreien Säuren sind alle leicht löslich und krystallisiren schwer; zur Analyse wurden ihre Barytsalze genommen. *Oxymuconsäure*, $\Theta_6H_8\Theta_5$, in Alkohol und Wasser leicht lösliche, zähflüssige Masse; das aus Wasser mit Weingeist gefällte Bariumsalz ist $\Theta_6H_6Ba\Theta_5.H_2\Theta$.

Adipinweinsäure, $C_6H_{10}O_6$; ihr Bariumsalz, $C_6H_8BaO_6, 4H_2O$ (durch Weingeist gefällt), verlor über Schwefelsäure $2H_2O$. *Trioxyadipinsäure*, $C_6H_{10}O_7$, schwach krystallinisch; das Bariumsalz ist $2(C_6H_8BaO_7), H_2O$. Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, konnte aus Tetrabromadipinsäure noch nicht erhalten werden. (*Ber. ch. Ges. III. 671.*)

H. Schiff hat *Zersetzungsproducte des Carbanilidsäureäthers*, $CO.OC_2H_5.NHC_6H_5$, untersucht. Derselbe wurde nach einer Methode dargestellt, welche von der von Wilm und Wischin (*C.-Bl. 1868. 665*) abwich und von etwas anderen Eigenschaften erhalten. In einer kalt gehaltenen Lösung von Aethylchlorocarbonat in 10—15 Volumen Aether wurden 2 Thl. Anilin (Siedep. 184—186°) getröpfelt, das Filtrat verdampft und der Rückstand mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, nochmals in Aether gelöst und filtrirt. Die Substanz zeigte selbst nach einer Woche noch keine Spur von Krystallisation. (Gef. 65,4 p. c. C und 7 H, ber. 65,45 C und 6,7 H.) Der Aether lässt sich bis 200° ohne Zersetzung erhitzen; oberhalb 210° entwickelt sich Gas (Kohlensäure?) und Aethyläther und destillirt, namentlich bei 230—235°, eine farblose Flüssigkeit. Plötzlich erwärmt sich das Destillat, geräth in stossweises Kochen, entwickelt Aetherdampf und den Geruch nach Phenylcyanat und das ganze Destillat, sowie die Flüssigkeit im Destillationsrohre verwandelt sich in eine weisse Krystallmasse. Fährt man zu destilliren fort, so erstarrt das weisse Destillat zu Krystallen, welchen eine farblose gelatinöse Substanz und eine wässrige Flüssigkeit beigemengt sind. Lässt man das Ganze einen Tag stehen, so verschwindet der Geruch nach Phenylcyanat und es bilden sich noch weitere Krystalle. Vom Producte lässt sich Alkohol abdestilliren. Der Rückstand lässt beim Behandeln mit Aether (oder Benzol) Krystalle, während sich eine gelatinöse Substanz löst, die sich bei 200° nicht weiter verändert, aber nach mehreren Tagen noch reichlich Krystalle absetzt. Man kann auf diese Weise noch viel Krystalle gewinnen, zuletzt bleibt aber immer noch eine ziemliche Menge nicht krystallisirbarer Substanz. Die Krystallmasse lässt sich durch fractionirte Krystallisation aus starkem Alkohol in drei Portionen zerlegen: 1) *Triphenylcyanurat*, $C_3N_3(OC_6H_5)_3$, das nach Vf. mit dem von Hofmann (*C.-Bl. 1870. 262*) beschriebenen identisch ist; kleine farblose, concentrisch gruppirte Prismen, unlöslich in Wasser und in Aether, kaum löslich in kaltem, auch sehr schwer in kochendem Weingeist, ziemlich löslich in heissem Benzol, daraus aber weniger gut krystallisirend. Schmelzp. 214—216° (corr. 222°). Hofmann lässt die Frage offen, ob sich diese Verbindung durch Wärme in Triphenylisocyanurat, $C_3O_3(N.C_6H_5)_3$, verwandelt; nach Vf. tritt bei der Zersetzung des Carbanilsäureäthers Phenylcyanat aus, das sich zu Isocyanurat condensirt, das bei der Destillation in Phenylcyanurat übergeht. Die Verbindung lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt sublimiren. 2) *Diphenylcarbamid*, $CO(NH.C_6H_5)_2$, die Hauptmenge, glänzende lange Nadeln, leicht löslich in heissem Weingeist, auch in kaltem viel löslicher als das Phenylcyanurat, etwas löslich in Aether und in heissem Wasser; Schmelzp. 200—203°. 3) *Triphenylbiuret*, $(CO.NH.C_6H_5)_2.(N.C_6H_5)$, ist auch in kaltem Alkohol löslich und bleibt in der Mutterlauge, löst sich auch ziemlich in Aether und in Benzol, dagegen nicht in Wasser, krystallisirt nicht gut. Man kocht die weingeistige Lösung mit Kohle u. schlägt wiederholt mit Wasser nieder Undeutlich krystallinisch, gelblich, Schmelzp. 105°; conc. Salpetersäure verwandelt es schon in der Kälte in ein gefärbtes Harz, während die Säure auf Phenylcyanurat in der Kälte nicht, auf Diphenylcarbamid erst nach längerer Zeit wirkt. Die Verbindung kann destillirt werden, das Destillat erstarrt aber zum Theil krystallinisch und liefert nach dem Waschen mit Aether die Substanzen 1 und 2. Dieses Biuret bildet augenscheinlich den Hauptheil der erwähnten Gallerte und zugleich das Zwischenglied zwischen dem Carbanilidsäureäther und den Substanzen 1 und 2. Lässt man den in der Zersetzung begriffenen, auf 210—220° erhitzten Aether erkalten, so erstarrt er zu einem bernsteinfarbenen Glase, ohne Zweifel unreines Triphenylbiuret, das sich bei 230—240°, wie angegeben, zerlegt. Das Diphenylcarbamid haben Wilm und Wischin aus dem Carbanilidsäureäther durch Anilin oder Kalilauge erhalten; sie geben aber den Schmelzpunkt des auch in siedendem Alkohol nur äusserst schwierig löslichen Körpers zu 225° an; dies ist aber nach Hofmann gerade der Schmelzpunkt des Triphenylisocyanurats. Auch ist das Diphenylcarbamid in heissem Alkohol leicht löslich und Wilm und Wischin haben daher vielleicht Isocyanurat vor sich gehabt. — Aethylanilin wirkt auf Aethylchlorocarbonat weit weniger heftig als Anilin; der flüssige *Aethylphenylcarbaminsäureäther* giebt bei 245—250° eine schwach gefärbte Flüssigkeit, die wahrscheinlich der unzersetzte Aether ist. (*Ber. ch. Ges. III. 649.*) — **A. W. Hofmann** macht Mittheilungen über die *aromatischen Cyanate*. Man erhält sie durch Destilliren der Urethane mit Phosphorsäure. Der *Phenylcarbaminsäureäthyläther* besitzt die von Wilm und Wischin (*C.-Bl. 1868. 665.*) angegebenen Eigenschaften (Schmelzp. 51°, Siedep. 237°), er ist aber nur zum Theil unzersetzt flüchtig, ein Theil zerfällt bei der Destillation in Phenylcyanat und Alkohol, die sich beim Stehen wieder zu dem Phenylurethan vereinigen. Destillirt man den Phenylcarbaminsäureäthyläther, so geht *Phenylcyanat* über; Siedep 163° (nicht 178°, wie Vf. früher angab), Dichte bei 15° 1,092, Dampfdichte gef. 58,9, ber. 59,5. Das Phenylcyanat giebt mit Wasser Kohlensäure und Diphenylcarbamid, mit Alkoholen Urethane, mit Ammoniaken Harnstoffe; eine kleine Menge Triäthyl-

phosphin verwandelt es in ein krystallinisches Phenylcyanurat, das sich in Wasser nicht löst, nicht ganz leicht in siedendem Alkohol und daraus in feinen Prismen krystallisirt; unentschieden bleibt, ob es mit einem der beiden bekannten Phenylcyanuraten identisch ist. — Das *Tolylurethan*, $\left.\begin{matrix}\Theta\Theta(\Theta_7H_7)HN \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$, erhält man durch Einwirkung von Toluidin auf Chlorkohlensäureäther in Aether; aromatisches, in Wasser unlösliches, in Alkohol und in Aether leicht lösliches Oel, krystallisirt aus Alkohol in schönen langen, bei 52° schmelzenden Prismen. Destillirt grösstentheils unzersetzt. Giebt bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure *Tolylcyanat*, $\Theta\Theta.\Theta_7H_7.N$, eine stark lichtbrechende, bei 185° siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe heftig reizen. Dampfdichte 4,48 und 4,56 (ber. 4,61). Verhält sich vollständig wie das Phenylcyanurat. — Das *Xylylurethan* krystallisirt in schönen langen, bei 85° schmelzenden Nadeln. Das *Xylylcyanat*, $\Theta\Theta.\Theta_8H_9.N$, siedet bei 200°, Dampfdichte gef. 5,18, ber. 5,10; giebt die Reactionen wie die beschriebenen Cyanate, nur langsamer, auch reizt sein Dampf weniger. — Das *Naphtylurethan* löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, krystallisirt aus Alkohol, schmilzt bei 179°. Das Naphtylcyanat, $\Theta\Theta.\Theta_{10}C_7.N$, ist eine etwas schwer bewegliche Flüssigkeit, siedet bei 269–270°, ist in der Kälte fast geruchlos und giebt die Reactionen leichter, als das Xylylcyanat (*Ber. ch. Ges. III. 653.*) — **E. Carstanjen**, Ueber die Einwirkung von Chromsäurechlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe. (*J. pr. Ch. [2]. II. 51. C.-Bl. 1870. 2. u. 179).* — * **B. Radziszewski**, Nitroderivate der Phenylessigsäure. (*Ber. ch. Ges. III. 648; vgl. C.-Bl. 1870. 195.)* — **E. Priwoznik** hat *Abkömmlinge der Gallussäure*, $\Theta_6H_2(\Theta H)_3(\Theta\Theta\Theta H)$, dargestellt. Acetylchlorid löst die Dibromgallussäure zu einer klaren Flüssigkeit, die nach dem Verdampfen des überschüssigen Chlorids zu *Dibromtetracetylgallussäure*, $\Theta_6Br_2(\Theta.\Theta_2H_3\Theta)_3(\Theta\Theta.\Theta\Theta_2H_3\Theta) + 2H_2\Theta$ erstarrt. Diese löst sich wenig in kaltem Wasser, völlig in siedendem und krystallisirt daraus unter milchiger Trübung in schwach glänzenden bei 91° schmelzenden Nadeln, löst sich auch leicht in Alkohol und in Aether. Eisenchlorid giebt mit der Lösung eine violette, schnell grün werdende Färbung. Die Krystalle zersetzen sich wenig über ihrem Schmelzpunkte. — Während die Gallussäure beim Zusammenreiben mit Brom leicht Dibromgallussäure giebt, wirkt Brom auf Tetracetylgallussäure unter diesen Verhältnissen nicht ein, auch nicht auf eine ätherische Lösung der Säure; beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Tetracetylgallussäure mit Brom im geschlossenen Rohre auf 100° wird Gallussäure regenerirt. — Bromacetylbromür giebt mit Gallussäure *Bromacetylgallussäure*, $\Theta_6H_2(\Theta H)_2(\Theta.\Theta_2H_2Br\Theta)(\Theta\Theta\Theta H)$, eine zähe bernsteingelbe Flüssigkeit, die sich in kaltem Wasser in ein knetbares fast farbloses Harz verwandelt. Löst sich nicht in Wasser, wohl aber in viel heissem Weingeist, aus dem sie durch Wasser wieder in firnissartig eintrocknenden Flocken gefällt wird. Die Substanz zersetzt sich dabei leicht, ebenso beim Stehen in harziger Form. — Beim Eintragen von Silberoxyd in die warme wässrige Lösung der Dibromgallussäure wird das Brom nicht durch Hydroxyl ersetzt, sondern es entwickelt sich Kohlensäure und entsteht *Pyrogallussäure*. — Beim Erwärmen von Dibromgallussäure mit Anilin entstand Gallussäure. — Cyankalium humificirt die Dibromgallussäure. Erwärmt man die Säure mit der genügenden Menge Cyansilbercyankalium und Wasser im geschlossenen Rohre im Wasserbade, so setzt sich krystallinisches Bromsilber ab und wird Gallussäure regenerirt, die aber nicht in kugligen Aggregaten, sondern in dicken glänzenden spröden Nadeln oder vierseitigen Blättchen krystallisirt. (*Ber. ch. Ges. III. 642.*) — Nach **C. Graebe** und **C. Liebermann** färbt sich ein Gemenge von *Anthrachinon* und Kali bei 250° bald blau, als ob es Alizarin enthielte, die wässrige Lösung der Schmelze entfärbt sich aber und enthält fast nur Anthrachinon. Bei längerem Erhitzen wird das Anthrachinon stärker angegriffen; beim Lösen der Schmelze scheidet sich das unzersetzte Anthrachinon ab und Säure giebt mit dem Filtrat einen reichlichen farblosen Niederschlag, der mit Wasserdämpfen übergeht und nur eine Spur eines bräunlichen Farbstoffs (Alizarin?) hinterlässt. Die im Verhältniss zum zersetzten Anthrachinon in sehr bedeutender Menge abgeschiedene Säure ist Benzoësäure, deren Bildung als einziges Spaltungsproduct des Anthrachinons darum interessant ist, weil sie es sehr wahrscheinlich macht, dass das Molekül des A. in dieselben beiden Hälften zerfällt, aus denen das Anthracen bei seiner Synthese aus Benzylchlorid entsteht. Steigert man die Temperatur der Schmelze, so bedeckt sie sich mit einer grünschillernden Haut; die Schmelze giebt nun eine prachtvoll kirschrothe Lösung, die sich sehr schnell unter Abscheidung weisser Flocken entfärbt; filtrirt man die rothe Lösung in Säure, so erhält man einen citronengelben amorphen Niederschlag, der sich bald an der Luft verändert und weiss wird (Anthrachinon). Erhitzt man die Schmelze zu stark, so wird das Anthrachinon unter heftiger Wasserstoffentwicklung weiter zersetzt. Die gelbe, in Alkalien mit rother Färbung lösliche Verbindung erhält man auch, wenn man ein Gemisch von Anthrachinon und Zinkstaub mit wässrigem Kali übergiesst (Böttger); die Reaction wird vollendet, indem man einige Minuten auf 100° erwärmt. Das Anthrachinon wird dabei quantitativ umgewandelt. Wo die Luft Zutritt hat, wird entweder Anthrachinon oder ein intermedärer Körper abgeschieden. Man filtrirt und fällt bei Abschluss der Luft mit Säure, sammelt und trocknet den Niederschlag im Kohlensäurestrome. Die Substanz löst sich schwer in Schwefelkohlenstoff; Alkohol und Aether lösen mit gelber Farbe

und prachtvoll grüner Fluorescenz, bei Zutritt von Luft verwandelt sie sich aber grösstentheils in Anthrachinon. Aus heisser Carbolsäure krystallisirt sie in kleinen gelben Nadeln. Conc. Schwefelsäure löst ihn violett, doch geht die Färbung fast momentan in die gelbe der Lösung von Anthrachinon in Schwefelsäure über. Vff. betrachten diesen Körper als *Anthrahydrochinon*, $C_{14}H_8(OH)_2$, oder *Anthrachinhydron*, $C_{14}H_8{}^{O-O-C_{14}H_8}_{HO \qquad OH}$, oder, was wahrscheinlicher ist, als ein Gemenge beider. Möglicherweise rührt die gelbe Farbe des Reductionsproducts und die rothe seiner kalischen Lösung von Anthrachinhydron her und ist das Anthrahydrochinon selbst farblos. Uebergiesst man das trockne Reductionsproduct mit starker Kalilauge, so wird die Oberfläche für kurze Zeit prachtvoll dunkelgrün, wahrscheinlich von Anthrachinhydron. Das Anthrahydrochinon absorbirt in Kali gelöst Sauerstoff und reducirt die Fehling'sche Flüssigkeit. Die besprochene Reduction findet auch statt, wenn man Anthrachinon mit Alkohol, Natriumamalgam und etwas Kali kocht *(vergl. Wartha, C.-Bl. 1870. 436)*. — Die angegebene Reductionsmethode scheint für die Darstellung von Hydrochinonen aus Chinonen von hohem Atomgewichte allgemein anwendbar zu sein. Aus dem Dibromanthrachinon erhält man die Hydroverbindung nach dem Fällen mit Salzsäure in grünen Flocken. Das rothe Chrysochinon wird zu einer durch Säure farblos gefällten Verbindung reducirt, welche an der Luft langsamer in Chrysochinon verwandelt wird, als das Reductionsproduct des Anthrachinons in Anthrachinon; sie löst sich mit schmutzig grüngelber Farbe in Schwefelsäure, die beim Schütteln mit Luft in einiger Zeit prachtvoll königsblau wird (Chrysochinon). — Wird Alizarin statt mit Natriumamalgam mit Zinkstaub und Kali reducirt, so erhält man eine gelbe Lösung, die beim Schütteln mit Luft nur allmälig in die violette des alizarinsauren Kalis übergeht. *(Ber. ch. Ges. III. 634.)* — **V. Wartha** giebt an, dass das eigenthümliche Feuer, welches die türkischroth gefärbten Krappartikel zeigen, von einer eigenthümlichen *Fettsäure-Alizarinverbindung* herrührt, die der Faser stark anhaftet u. derselben mit Ligroin oder Aether entzogen werden kann. Die Lösung hinterlässt ein prächtig feurig scharlachrothes Fett, das bei Behandeln mit starker Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kalihydrat Alizarin giebt. Der extrahirte Stoff hat alles Feuer verloren, der Ton zieht mehr ins Kirschrothe und ähnelt ganz den blos mit Zinnbeizen erzeugten Krappfarben. Der mit salzsäurehaltigem Alkohol bereitete Auszug der mit Ligroin behandelten Stoffe scheidet auf Zusatz von viel Wasser das *Alizarin* in orangegelben Flocken fast chemisch rein ab. Vf. hat auch gefunden, dass das Pflanzenalizarin schon bei 130–140°, das synthetische aber erst bei 280—300° vollständig sublimirt. *(Ber. ch. Ges. III. 673.* — **C. Graebe** und **C. Liebermann** haben gefunden, dass sich *Anthrachinondisulphosäure* aus Anthracen auch ohne Oxydation darstellen lässt. Dibrom- oder Dichloranthracen lösen sich in kalter concentrirter, rauchender Schwefelsäure mit prachtvoll grüner Farbe, welche in wenig Secunden schön fuchsinroth wird. Wasser fällt aber die Verbindungen wieder unverändert. Beim Erhitzen verschwindet aber die Farbe und es entsteht Anthrachinondisulphosäure nach $C_{14}H_8Br_2 + 4SO_4H_2 = C_{14}H_6(O_2)(SO_3H)_2 + 2SO_2 + 4H_2O + 2Br$ und nach $C_{14}H_8Cl_2 + 3SO_4H_2 = C_{14}H_6(O_2)(SO_3H)_2 + 2HCl + SO_2 + 2H_2O$. Die Sulphosäure liefert beim Schmelzen mit Kali Alizarin. — Auch haben Vff. Versuche zur Darstellung von Purpurin gemacht. Alizarin giebt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure eine Sulphosäure, deren Salze meist ähnliche Lösungsverhältnisse zeigen, wie die der Schwefelsäure. Man fällt mit kohlensaurem Kali und erhält durch Einleiten von Schwefelwasserstoff die freie Säure in Lösung. Baryt und Bleizucker geben einen rothvioletten, Thonerdsalze bei Zusatz von Ammoniak einen orangerothen Niederschlag. — In Wasser löst sich die *Alizarinsulphosäure* in jedem Verhältnisse mit gelber, in Kalilauge mit schön kirschrother Farbe Beim Schmelzen mit Kali entsteht neben einer in Wasser leicht löslichen Substanz Alizarin, wahrscheinlich nach $C_{14}H_5(O_2)(OH)_2SO_3K + HKO = C_{14}H_6(O_2)(OH_2) + SO_4K_2$. Purpurin konnte nicht nachgewiesen werden. *(Ber. ch. Ges. III. 636.)*

Schafarik, Die Aechtheit des *böhmischen Diamanten* (Verbrennung in Sauerstoff) *(Poggend. Ann. CXL 336; C.-Bl. 1870. 180.)* — * **Edw. Divers**, Ueber die Verbindungen des Kohlensäureanhydrids mit Ammoniak und Wasser. *(J. ch. Soc.* [2] *VIII. 171.)* — **C. Freese** giebt die Fortsetzung seiner Untersuchung über *chromsaure Salze*. *(C.-Bl. 1870. 448.)* Chromsaures Kupfer-Kali, $Cu_8K_2Cr_3O_{18} + 2aq$ oder $(Cu_3CrO_6 + 2aq) + (K_2Cr_2O_7)$, entsteht als gelblichbrauner Niederschlag beim Mischen einer verdünnten Lösung von einfach chromsaurem Kali mit conc. Kupfervitriollösung, wurde von Knop *(C.-Bl. 1849. 455.)* durch Digestion von Kupferhydrat mit saurem chromsauren Kali erhalten. Löst sich etwas in kaltem Wasser; zerfällt beim Kochen mit Wasser in saures chromsaures Kali und unlösliches $Cu_3CrO_6 + 2aq$. — Das normale chromsaure *Zink* ist ein nicht krystallisirendes zerfliessliches Salz, dessen rothbraune Lösung sich beim Verdunsten in gelbes unlösliches basisches und saures nicht krystallisirendes zersetzt; die von Kopp beschriebenen Krystalle waren durch anhängende Mutterlauge gelb gefärbte Krystalle von Zinkvitriol — *Viertelchromsaures Zink*, $Zn_4CrO_7 + 3aq$, erhält man als eine ganz das Ansehen von Eidotter besitzende Masse, wenn man den beim Mischen heisser Lösungen von einfach chromsaurem Kali und Zinkvitriol entstehenden Niederschlag ununterbrochen mit heissem Wasser wächst; unter-

bricht man das Waschen, so bleibt der Niederschlag kalihaltig; wendet man überschüssigen Zinkvitriol an, so enthält der Niederschlag auch Schwefelsäure. — Chromsaures *Zink-Kali*, $Zn_4K_2Cr_3\Theta_{14}$ + 3 aq oder (Zn_4CrO_7 + 3 aq) + ($K_2Cr_2\Theta_7$), entsteht, wenn man kalte Lösung von Zinkvitriol mit stark überschüssigem einfach chromsauren Kali fällt und den Niederschlag mit kaltem Wasser wäscht, nachdem er längere Zeit in der Flüssigkeit gestanden hat; hellgelb, krystallinisch-körnig, in kaltem Wasser etwas löslich; heisses Wasser löst neben dem Doppelsalze vorzugsweise saures chromsaures Kali. Ein Salz von ähnlicher Beschaffenheit und Zusammensetzung entsteht auch bei beim Kochen von $Zn\Theta$ (Zinkweiss) mit saurem chromsauren Kali. Die orangerothe Lösung des chromsauren *Kadmiums* zersetzt sich bei Verdunsten in unlösliches basisches und saures zerfliessliches Salz. — Nach dem Auswaschen des Niederschlags aus schwefelsaurem Kadmium und neutralem chromsauren Kali mit heissem Wasser blieb $Cd_2Cr\Theta_5$ + aq. — Das chromsaure *Nickel* verhält sich wie die anderen löslichen Chromate; als basisches Salz erhielt Vf. $Ni_3Cr\Theta_6$ + 3 aq. — Ein basisch chromsaures *Kobalt* besass die Formel $Co_2Cr\Theta_5$ + 2 aq. — Das basisch chromsaure *Manganoxydul*, $Mn_2Cr\Theta_5$ + 2 aq, bildet einen schwarzen voluminösen krystallinischen Niederschlag. *(Poggend. Ann. CXL. 242.)* — **E. Fleischer** schlägt behufs *Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel* vor, die saure Lösung beider Metalle mit Bleichnatron und *überschüssigem* Aetzkali zu kochen, bis der Niederschlag der Sesquioxyde vollständig schwarz geworden ist, dann zu filtriren, mit heissem Wasser auszuwaschen, und den Niederschlag mit reinem (von Empyreuma freien) Ammoniak von 0,960 sp. G., mit 3 Th. destillirtem Wasser verdünnt, zu kochen. Hierbei bleibt das Kobaltoxyd unverändert, während das Nickeloxyd vollständig zu Oxydul reducirt und theilweise mit grüner Farbe gelöst wird. Man bestimmt dann in der bekannten Weise das Kobaltoxyd mit Eisendoppelsalz und Chamäleon. Bei einer zweiten Probe wird der gemischte Niederschlag beider Oxyde sogleich titrirt, ohne vorher mit Ammoniak behandelt zu sein. Durch Differenz ergiebt sich dann der Nickelgehalt. Zur directen Bestimmung des Nickels kann man auch so verfahren, dass man die Lösung mit Aetzkali übersättigt, mit Cyankalium versetzt und dann mit Bleichnatron kocht, wodurch, wie bekannt, nur $Ni_2\Theta_3$ und zwar ganz vollständig und kobaltfrei gefällt wird. *(J. pr. Ch. [2] II. 48.)* — **Miller**, Affinage des Goldes durch Chlor. *(Polyt. Journ. CXCVII, 43; C.-Bl. 1870. 238.)* — **Nordenskjöld** berichtet, dass man unter dem Golde, welches in ziemlicher Menge im Sande beim Ivalofluss im nördlichen Lappland gefunden worden ist, auch *Platin* angetroffen hat. *(Poggend. Ann. CXL. 336.)* — ***F. L. Sonnenschein**, Bemerkungen über einige Cerverbindungen. *(Ber. ch. Ges. III. 631.)* — **Lambert** berichtet über ein *Lager von Kalkphosphat*, welches unter der Stadt Löwen aufgefunden worden ist. *(L'Inst. XXXVIII. 222.)* — **G. Tschermak**, Der *Meteorit von Lodran (C.-Bl. 1870. 324.)* Derselbe bestand aus 32,5 p. c. Nickeleisen, 28,9 Olinin, 30,2 Broncit mit Anorthit und Chromit und 7.4 Magnetkies. *(Pogg. Ann. CXL. 321.)* — **C. Rammelsberg**, Ueber das Vorkommen der *Augitsubstanz* (Enstatit, Broncit, Augit) *in Meteoriten. (Pogg. Ann. CXL. 311; vgl. C.-Bl. 1870. 198.)* — **A. H. Church** hat einige *Mineralien aus Cornwallis* untersucht. *Restormelit*, von der Restormel-Eisengrube, eine Varietät des Kaolinit, $Al_2\Theta_3$ 2 $Si\Theta_2$ + 2 aq, in welchem ein Theil des Wasserstoffs durch Natrium und Kalium und ein Theil der Thonerde durch Eisen ersetzt ist (gef. 11,64—11,75 $H_2\Theta$, 45,66 $Si\Theta_2$, 0,98—1,25 $Fe\Theta$, 34,58—35,66 $Al_2\Theta_3$, 0,69—0,95 $Mg\Theta$, 2,10 u. 2,51 $K_2\Theta$, 4,12 u. 4,66 $Na_2\Theta$. Amorph, offenbar unvollständig verändert, gleichartig in der Structur, grünlich grau, Strich weiss, Bruch schwach muschelig, fett- bis mattglänzend. Dichte 2,58, Härte 2. Giebt beim Erhitzen im Rohre neutrales Wasser ab und wird grau und trüb, gelatinirt mit Schwefelsäure nicht, enthält 1 p. c. hygroskopisches Wasser. — *Chalcophyllit* ist noch nicht mit übereinstimmenden Resultaten analysirt worden; Vf. hat in sorgfältigen Analysen gef. im Mittel 14,06 p. c. $H_2\Theta$ (bei 100°), 46,14 $Cu\Theta$, 5,97 $Al_2\Theta_3$, 0,60 $Fe\Theta_3$, 15,54 $As_2\Theta_5$, 31,75 $H_2\Theta$ (Differenz), woraus sich die Formel $Cu_3(As\Theta_4)_2$ 6 $H_2\Theta$, 5 $CuH_2\Theta_2$, $Al_2H_6\Theta_6$ + 11 $H_2\Theta$ oder $Cu_3(As\Theta_4)_2$ 5 $H_2\Theta$ u. s. w. ergiebt (ber. 45,39 p. c. $Cu\Theta$, 7,35 $Al_2\Theta_3$, 16,42 $As_2\Theta_5$, 30.84 $H_2\Theta$ oder 44,82 $Cu\Theta$, 7,26 $Al_2\Theta_3$, 16,21 $As_2\Theta_5$, 31,71 $H_2\Theta$); im Vacuum verliert das Mineral 13,79 p. c. $H_2\Theta$, bei 100° noch 0,31, wird im Vacuum trüb, blasser und mehr bläulich-grün und nimmt fast Perlglanz an; in höherer Temperatur wird es schwarz und entwickelt Dämpfe, die sich zu einem weissen oder strohfarbenen Sublimat condensiren. Der Chlalcophyllit steht demnach dem Liroconit, $Cu_2H_2(As\Theta_4)$ 4 $H_2\Theta$, 6 $CuH_2\Theta_2$, $Al_2H_6\Theta_6$ + 11 $H_2\Theta$ nahe. Das Sauerstoffverhältniss zwischen basischem Oxyd, saurem Oxyd und Wasser ist beim Liroconit 6:5:12, beim Chalcophyllit (nach der 2. Formel) 12:5:24. *(J. ch. Soc. [2] VIII. 165.)*

***F. W. Daube** hat das *Curcumin*, den Farbstoff der Curcumawurzel dargestellt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{10}\Theta_3$; eine Bleiverbindung näherte sich der Formel $C_{20}H_{18}Pb\Theta_6$. *(Ber. ch. Ges. III. 609; J. pr. Ch. [2] II. 86.)* — **Jwanof Gajewsky** hat gleichfalls das *Curcumin* untersucht. Schwefelkohlenstoff entzieht der Curcumawurzel nur ein sauerstoffhaltiges bei 240—260° siedendes Oel (80,2 p. c. C u. 10,0 H). Aether darauf das Curcumin. Durch fractionirte Krystallisation aus Aether oder Benzin gereinigt bildet das C. gelbe, bei 172° schmelzende Krystalle. Als einfachste Formel ergiebt sich $C_4H_4\Theta$.

Ausser dem C. enthält die Curcumawurzel noch einen anderen Farbstoff und Spuren eines Alkaloids. *(Ber. ch. Ges. III. 624.)* — **O. Hesse** hat das *Opiumwachs* untersucht. Es scheidet sich an der Samenkapsel aus und bleibt zurück, wenn man das Opium mit Wasser auszieht. Um es darzustellen, vermischt man diese Rückstände, um färbende harzige Substanzen abzuscheiden, mit etwas Kalkhydrat, kocht mit Alkohol aus; beim Erkalten scheiden sich reichlich weisse Krystalle aus, die mit Salzsäure von basischen Substanzen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol von einer klebenden Substanz befreit werden. Siedendes Chloroform nimmt dann das eigentliche Wachs auf, während ein in Prismen krystallisirender, über 200° schmelzender Körper zurück bleibt, der wahrscheinlich zum Lactucerin und Hyoscerin in Beziehung steht. Bei + 10° scheidet die Chloroformlösung farblose Schuppen ab, bei — 10° die Mutterlauge kleine Prismen; die Schüppchen lassen sich durch Umkrystallisiren aus Chloroform leicht rein erhalten und bestehen aus platten Prismen, lösen sich leicht in siedendem Alkohol und scheiden sich daraus beim Erkalten fast vollständig in kleinen Prismen wieder ab, lösen sich auch leicht in kochendem Aether und Aceton, wenig in der Kälte. Verdünnte Kalihypermanganatlösung wirkte nicht ein, ebenso wenig kalte Schwefelsäure; in heisser Schwefelsäure schwärzen sie sich. Kalilauge wirkt nicht ein; schmelzendes Kalihydrat zersetzt und scheint eine Wachssäure zu liefern. Auf dem Platinbleche schmilzt die Substanz und giebt bei höherer Temperatur einen weissen, schwer entzündlichen, mit leuchtender russender Flamme brennenden Dampf, dessen Geruch an den des verdampfenden Wachses erinnert. Schmilzt bei 82,5° und erstarrt bei 80° krystallinisch. Sie hat die Zusammensetzung des *cerotinsauren Ceryls* (gef. 82,13 p. c. Ɵ u. 13,73 H; ber. 82,23 Ɵ u. 13,17 H). Die zweite Substanz, welche die Hauptmasse des Wachses ausmacht, wurde rein erhalten durch unvollständiges Lösen in Chloroform; sie löst sich in Chloroform, in Alkohol, Aether und Aceton etwas leichter als die erste, krystallirt aus Chloroform in Warzen kleiner Prismen, aus kochendem Alkohol in kleinen pulverförmigen Prismen. Kalilauge greift sie nicht an, schmelzendes Kalihydrat giebt einen bei etwa 100° schmelzenden indifferenten Körper (Cerylalkohol?) und eine Fettsäure. Die Substanz selbst schmilzt bei 79° und erstarrt krystallinisch bei 76°. Zusammensetzung $Ɵ_{43}H_{86}Θ_2$ (gef. 81,36 p. c. Ɵ u. 13,60 H; ber. 81,38 Ɵ u. 13,56 H). Sie scheint *palmitinsaures Ceryl*, $Ɵ_{16}H_{31}(Ɵ_{27}H_{55})Θ_2$, zu sein, wofür auch der Schmelzpunkt spricht; denn da das Cerotin schwerer (12°) schmilzt, als das Melissin, so wird auch das palmitinsaure Ceryl schwerer schmelzen als das palmitinsaure Myricyl (Schmelzp. 71,5—72°). *(Ber. ch. Ges. III. 637.)* — **H. Ferrein,** Untersuchung über die Natur des Decoctum Chinae clarificatum. *(Vjhrschr. prkt. Pharm. XIX. 354.)* — **R. Přibram** beschreibt eine *neue Untersuchungsmethode der Milch.* Es werden 50 Grm. Milch mit 15 Grm. Kochsalz zum Sieden erhitzt, dann noch so viel Wasser zugesetzt, dass Alles 100 Grm. beträgt, ein Theil der Flüssigkeit filtrirt und in gewogenen Portionen des Filtrats der Zucker mit Fehling'scher Lösung und das Kochsalz durch Silberlösung titrirt. Aus diesen beiden Zahlen berechnet man den Gehalt des Gemisches an Flüssigkeit und dieser an Milchzucker. Der übrige Theil der Mischung wird im Wasserbade getrocknet und in einem Verdrängungsapparate mit Aether extrahirt; die mit Aether erschöpfte Masse wird bei 100° getrocknet und gewogen, sie besteht aus dem Casein und dem Reste an Milchzucker und Kochsalz. *(Vjhrschr. prkt. Pharm. XIX. 365.)* — ***H. Eulenburg** u. **H. Vohl,** Ueber den schädlichen und giftigen Einfluss der Theerfarben. *(Polyt. Journ. CXCVII. 62.)* — ***Hausmann,** Ueber die Wirksamkeit des Süvern'schen Desinfectionsmittels. *(Virchow's Arch. XLVIII. 339. Polyt. Journ. CXCVII. 83.)* — **Röder,** über den Düngewerth desselben. *(Vereinsbl. landw. Prov.-Ver. Brandenburg; polyt. Journ. CXCVII. 86.)*

L. Gruner beschreibt verschiedene Oefen zur Stahlfabrication: 1) Siemens' Ofen zur Fabrication von Stahl aus Roheisen und reducirtem Eisenerz. 2) Martin's Ofen zur Stahlfabrication. 3) Gasgenerator von Poetius. *(Ann. Min. XVI. 281. Polyt. Centralbl. XXIV. 984.)* — *Analysen von Hüttenproducten* (Hohofenschlacken, Nickelschlacken, Stahl, Kupferrohstein, Suluschlacke, Rothkupfer, Rohkupferschlacke, Garkupfer, Bleischlacke, Bleirohstein, Werkblei) und Steinkohlen. *(Jern-Kontorets Annaler 1869. B.- u. Hütt.-Z. XXIV. 245.)* — ***Boussingault,** Bestimmung des Kohlenstoffs in Roheisen, Stahl und Stabeisen. *(Ann. Chim. et Phys. [4] XIX. 78. Polyt. Journ. CXCVII. 25.)* — **Burkhart,** Die Anthracit- und Steinkohlenproduction der vereinigten Staaten von Nordamerika. *(Berg- u. Hütt.-Z. XXIV. 246.)*

Untersuchungen über Salicinderivate,

von

Hugo Schiff.

(Schluss.)

III. *Acetosalicin.* — Ein Acetylderivat des Salicins, in welchem die 4 Hydroxylwasserstoffatome durch Acetyl vertreten sind:

Tetracetosalicin, $C_6H_7\{\Theta.(\Theta.C_2H_3\Theta)_4 - \Theta - (CH_2.\Theta H)\}C_6H_4$, wird erhalten durch Einwirkung von Chloracetyl bei mittlerer Temperatur auf Salicin oder besser durch Auflösen des letzteren in kleinen Antheilen in auf 90—100° erwärmtem überschüssigen Essigsäureanhydrid, und 5 – 6 Stunden lang fortgesetztes Erwärmen auf 100°. Farblose glänzende Nadeln, sehr schwach bitter, kaum löslich in Wasser, wenig in Aether und Alkohol, sehr löslich in kochendem Alkohol; giebt bei längerem Kochen mit Alkohol etwas Essigäther, reichlicher auf Zusatz von Schwefelsäure, wird mit concentrirter Schwefelsäure blassroth, giebt mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali Essigsäure und Salicylaldehyd. Da es fast dieselbe elementare Zusammensetzung hat, wie das Salicin, so konnte die Elementaranalyse keinen sicheren Aufschluss über die Zahl der darin enthaltenen Acetylradicale geben. Nun zersetzen sich bekanntlich die Acetylderivate der Glykoside mit kaustischen Alkalien, alkalischen Erden oder Bleioxyd der Art, dass sämmtliches Acetyl als Acetat mit der Base in Lösung geht. Verf. kochte daher eine gewogene Menge mit frisch gefällter, gut ausgewaschener Magnesia und Wasser bis zur vollständigen Zersetzung und bestimmte die gelöste Magnesia als Pyrophosphat. Das Resultat entsprach 37,8 p. c. Acetyl, obige Formel verlangt 37,9. — Vf. erwähnt, dass bereits Moitessier im Jahre 1863 in den Verhandlungen der Akademie von Montepellier Beobachtungen über die Einwirkung des Chloracetyls auf Salicin mitgetheilt habe. *(Jahresber. 1866. 676.)* Derselbe erhielt ein Product, welches er als eine Zusammensetzung von Tetracetosalicin mit 1 Mol. Chloracetyl betrachtet. Wiederholte Versuche haben indess den Vf überzeugt, dass eine solche Verbindung nicht existirt und sonach ist er der Meinung, dass Moitessier ein noch stark mit Chloracetyl verunreinigtes Product analysirt habe.

Tetraacetochlorsalicin, $C_6H_7\{\Theta.(\Theta C_2H_3\Theta)_4 - \Theta - (CH_2\Theta H)\}C_6H_3Cl$. Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung (gef. 51,6 C, 5,2 H, 7,3 Cl; ber. 51.6 C, 5,1 H, 7,3 Cl) wurde erhalten durch Einwirkung von Chloracetyl oder Acetanhydrid auf Monochlorsalicin. Geschmack- und geruchlos, nicht löslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und selbst in heissem bedeutend weniger als die nicht gechlorte Verbindung. Wird mit concentrirter Schwefelsäure strohgelb und erst auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser blassroth; mit mehr Wasser farblos. Eine von Moitessier auf ähnlichem Wege gewonnene Verbindung soll nach diesem die Formel $C_{13}H_{16}Cl(C_2H_3\Theta)\Theta_7$ haben, wogegen schon die Chlorbestimmung spricht.

Teträthylsalicin. Dieses Derivat entsteht wahrscheinlich durch Einwirkung von Jodäthyl auf Bleisalicin, eine Reaction, die schon von Moitessier angestellt worden ist. *Bleisalicin*, $C_6H_7\{\Theta.(\Theta_2Pb)_2 - \Theta - (CH_2.\Theta H)\}C_6H_4$, wird erhalten, wenn man eine schwach ammoniakalische Salicinlösung mit basischem Bleiacetat versetzt. Auf dieses wirkt Jodäthyl bei 100° mit Leichtigkeit ein. Man erhielt eine klare, gelbe, terpentinartige Flüssigkeit, deren Analyse keine übereinstimmenden Resultate gab. Unlöslich in Wasser, schwach ätherisch riechend, giebt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Saliretin und mit Chromsäuremischung Salicylaldehyd, löst sich in mässig starker Essigsäure und giebt mit Essigsäure und Schwefelsäure erwärmt Essigäther; concentrirte Schwefelsäure giebt rothe Färbung.

IV. *Darstellung des Helicins, des Helicoïdins und der Nitrosalicylsäure.* — Diese drei Producte (daneben auch unter Umständen Pikrinsäure und Oxalsäure) entstehen durch Einwirkung von Salpetersäure auf Salicin; während Piria anfänglich und später auch Major annahmen, dass die Bildung des einen oder des anderen Productes wesentlich von der Concentration der Säure abhänge, machte später Piria darauf aufmerksam, dass vielmehr der Gehalt der Salpetersäure an untersalpetriger Säure von entscheidendem Einflusse sei, insofern im letzteren Falle namentlich Nitrosalicylsäure (Anilotinsäure) entstehe, während bei Anwendung reiner Salpetersäure in einem offenen Gefässe nur Helicin gebildet wird. Vf. bestätigt nicht nur, dass in der That die Gegenwart von Untersalpetersäure, hierbei in Frage komme, sondern weist geradezu nach, dass es nicht die Salpetersäure, sondern ein niedrigeres Oxyd des Stickstoffs ist (Stickoxyd, Untersalpetersäure, vielleicht auch salpetrige Säure), welches die Umwandlung bewirkt. In Flüssigkeiten, welche frei von einer solchen Verbindung waren und auch während der Reaction frei davon erhalten wurden (mit Harnstoff versetzte Salpetersäure) veränderte sich das Salicin nicht, während schon dann, wenn solche Mischungen, längere Zeit in offenen Gefässen stehend, aus der Luft salpetrige

Dämpfe absorbiren konnten, die Umwandlung nach einer gewissen Zeit erfolgte. Vf. fasst die Wirkung der Untersalpetersäure (des Stickoxyds) so auf, dass jene einen Theil des Wasserstoffs des Salicins oxydirt und sich in Stickoxyd umwandelt, welches letztere dann mit der überschüssigen Salpetersäure neue Mengen von Untersalpetersäure erzeugt:

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} + NO_2 = \underset{\text{Helicin}}{C_{13}H_{16}O_7} + H_2O + NO$$

$$NO + 2\,NHO_3 = H_2O + 3\,NO_2.$$

Diesen Gleichungen entsprechend nimmt nun in der That auch die Menge des entstandenen Stickoxyds mit der Zeit zu. Die Einwirkung geht in Flüssigkeiten mit wenig Untersalpetersäure Anfangs sehr langsam, verläuft aber allmälig immer rascher und in demselben Maasse wird der Geruch nach Stickoxyd immer deutlicher. In offenen flachen Gefässen beginnt die Ausscheidung von Helicinkrystallen an der Oberfläche nach etwa einer Stunde, und nach zwei Stunden ist das Ganze zu einem weissen Krystallbrei erstarrt; nach 5 Stunden ist die Helicinbildung vollendet, für Helicoidin aber sind bei gleichen Mengen 7—8 Stunden erforderlich. Aus diesen Gründen ist es auch nicht gleichgültig, in welchen Gefässen man die Reaction vornimmt: in Flaschen oder Bechergläsern, bei denen das Stickoxyd weniger leicht entweichen kann, bildet sich weniger Helicin, dagegen viel Nitrosalicylsäure. Zur Darstellung von Helicin nimmt man daher am besten ganz offene flache Gefässe, wie Teller oder Untertassen.

Die Nitrosalicylsäure entsteht jedenfalls so, dass die Salpetersäure zuerst das Helicin in Zucker und Salicylaldehyd zersetzt, welch letzterer sich dann zunächst in Nitrosalicylhydrür verwandelt und dann durch Oxydation in die Säure übergeht. Doch könnte sich auch vorher etwas Salicylsäure bilden, welche dann durch Nitrirung in Nitrosalicylsäure übergeht. Letzteres könnte man mit dem Umstande in Zusammenhang bringen, dass sich bei der Behandlung von Salicin mit Salpetersäure *zwei verschiedene* Krystallisationen ausscheiden, beide von der Zusammensetzung der Nitrosalicylsäure (Anilotinsäure und Nitrosalicylsäure).

V. *Acetyl- und Benzoylhelicin.* — *Tetracetohelicin*, $C_6H_7\{O.(O.C_2H_3O)_4 —O—CHO)\}C_6H_4$, entsteht durch Einwirkung von Chloracetyl oder Acetanhydrid auf Helicin. Beide wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf H. ein. Bei Anwendung des Anhydrids erwärmt man etwa 10 Stunden lang auf 60—70°, bei der des Chlorides so lange, bis sich bei 50—60° kein HCl mehr entwickelt. Man versetzt mit Wasser, löst die dadurch abgeschiedene harzige Masse in wenig heissem Alkohol, entfärbt durch Thierkohle und krystallisirt. Die Zusammensetzung des Productes wurde sowohl durch die Analyse als auch durch Zersetzung mittels Magnesia (wie oben) festgestellt. Lange, seidenglänzende Prismen oder Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, sehr reichlich in heissem; durch Kochen der alkoholischen Lösung entsteht Essigäther; durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Zersetzung ein in Essigsäure, Zucker und Salicylaldehyd; Metallsalze geben keine Fällung.

Benzohelicin, $C_6H_7\{O.(OH)_3.(O.C_7H_5O)—O—CHO\}C_6H_4$. Die Einwirkung geht sehr leicht von Statten. Man erwärmt einige Tage lang auf etwa 60° in einem Rohre, welches durch eine lang ausgezogene Röhre verschlossen ist, damit der sich bildende Chlorwasserstoff nicht in der Masse angehäuft bleibe; dann behandelt man mit Aether, welcher neben dem Chlorbenzoyl die höher benzoylirten Derivate auszieht, und versetzt das abgeschiedene fast weisse Krystallpulver mit wenig warmem Wasser. Dieses löst das noch unveränderte Helicin. Durch Umkrystallisiren des Rückstandes wird dann gereinigt (gef. 62,1 C und 5,2 H; ber. 62,0 C und 5,2 H) Dieses Derivat ist bereits von Piria durch Oxydation des Populins mittels verdünnter Salpetersäure erhalten worden. Das Product des Vfs. zeigt ganz dieselben Reactionen, wie das von Piria dargestellte; nur darin zeigt sich ein Unterschied, dass ersteres in kochendem Wasser sehr wenig löslich ist, letzteres dagegen so reichlich löslich sein soll, dass die Lösung unter Umständen beim Erkalten zur Gallerte erstarrt. (Dieselbe Differenz besteht auch zwischen dem Helicin des Vfs. und dem Piria's.) In Alkohol ist es etwas leichter löslich, in Aether fast unlöslich.

Durch Addition von Wasserstoff geht das Benzohelicin in Populin über und diess war die erste Methode, nach welcher der Vf. das Populin künstlich darstellte *(vergl. C.-Bl. 1870. 36)*. Das Benzohelicin wird in einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat gelöst, in enge Cylinder gethan und mit soviel einprocentigem Natriumcarbonat versetzt, dass dieses über dem Niveau der Flüssigkeit steht; die Cylinder werden durch kaltes Wasser abgekühlt. Nach zwei Tagen neutralisirt man vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, dampft bei gelinder Wärme zur Trockne, zieht mit heissem absoluten Alkohole aus und dampft das Extract bis zur Krystallisation. Aus dem Producte konnte noch kein ganz reines Populin ausgeschieden werden, weil es secundäre Reactionsproducte enthielt: doch ergiebt sich aus den Reactionen, dass wirklich Wasserstoffaddition stattgefunden hatte: die Masse löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe (Benzohelicin nur mit gelber) und

giebt beim Erwärmen mit etwas verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen von Salirhetin (Benzohelicin giebt auch nicht eine Spur davon).

(Gelegentlich erwähnt Verf. der analogen Ueberführung des Helicins in Salicin durch Zink und Schwefelsäure, [welche Lisenko 1864 schon mittels Natriumamalgam ausgeführt hat]. Dieselbe lässt sich in folgender Weise als Vorlesungsversuch ausführen: Helicin wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst, die chromgelbe Flüssigkeit auf eine Zinkplatte und dann ein Tropfen Wasser so daneben gebracht, dass beide sich gerade berühren. Man sieht dann von dieser Stelle, an welcher sich Wasserstoff entwickelt, die Lösung sich allmälig intensiv roth färben, welches die Farbe des in Schwefelsäure gelösten Salicins ist. Bei dieser Wasserstoffaddition in saurer Lösung muss Erwärmung vermieden werden, da sonst Spaltung in Zucker und Salicylaldehyd eintritt.)

Tetrabenzohelicin, $C_6H_7\{O.(O.C_7H_5O)_4—O—CHO\}C_6H_4$, entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Chlorbenzoyl auf Helicin bei allmälig auf 150—160° steigender Temperatur. Man versetzt mit viel Wasser, entfernt Helicin u Benzoësäure durch Auskochen mit Wasser, löst in warmem Alkohol, entfärbt mit Thierkohle und giesst in eine grössere Menge Wasser. (Gef. 69,6 bis 70,1 C und 4,5 bis 4,7 H; ber. 70,3 C u. 4,6 H). Weisse, nicht krystallinische Flocken, zu einem gelblichen Harze schmelzend, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol; die alkoholische Lösung giebt beim Kochen mit Schwefelsäure Benzoëäther.

Auch zwei verschiedene Säureradicale lassen sich in das Helicin einführen und zwar durch Behandlung des Benzohelicins mit Chloracetyl oder Acetanhydrid.

VI. *Acetohelicoidin.* — Das Helicoidin wird durch Oxydation des Salicins erhalten. Es treten zu seiner Bildung 2 Mol. Salicin unter Verlust von 1 Mol. Wasserstoff zusammen: $2\,C_{13}H_{18}O_7—H_2=C_{26}H_{34}O$, oder entwickelt:

$$2.\ \begin{matrix} C_6H_7(OH)_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\begin{cases} O \\ O \\ CH_2OH \end{cases} — H_2 = \begin{matrix} C_6H_7(OH)_4\begin{cases} O \\ O \end{cases} \\ C_6H_4\begin{cases} CH_2O \\ CH_2O \end{cases} C_6H_4 \\ C_6H_7(OH)_4\begin{cases} O \\ O \end{cases} \end{matrix}$$

Da nach dieser Auffassung im Zuckerantheile des Helicoidins noch 8 vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sein müssen, liess der Verf. Acetanhydrid auf die Substanz einwirken und erhielt in der That ein Product mit 8 Acetyl: Acetohelicoidin, $C_{26}H_{26}(C_2H_3O)_8O_{14}$, welche Formel sowohl durch die Elementaranalyse (gef. 55,7 C u. 5,7 H; ber. 55,6 C und 5,6 H), als auch durch die Zersetzung mittels Magnesia bestätigt wurde. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 80°, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, welche durch Zusatz von Wasser blassroth wird unter Entwickelung von Essigsäure und Salicylaldehyd; die weingeistige Lösung giebt beim Kochen mit Schwefelsäure Essigäther, Salicylaldehyd, Saliretin und Zucker.

VII. *Anilide und Toluide der Salicylglykoside.* — Nach dem Vf. wirken organische Basen (z. B. Anilin) auf Aldehyd der Art, dass der typische Wasserstoff der ersteren mit dem Sauerstoff der letzteren sich verbindet und als Wasser austritt. *(C.-Bl. 1864. 420.)* Sieht man nun die Glykose (wie oben geschehen) als den ersten Aldehyd des Mannits an, so müsste eine derartige Umsetzung auch hier möglich sein. In der That ist dieselbe von dem Vf. bereits realisirt, wie er gelegentlich seiner Untersuchungen über eine neue Reihe organischer Diamine erwähnt. *(Ann. Chem. Pharm. CXL. 123.)* Diese Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Glykose}}{C_6H_7\begin{cases} O \\ (OH)_5 \end{cases}} + NH_2.C_6H_5 = H_2O + \underset{\text{Glykosanilid}}{C_6H_7\begin{cases} N.C_6H_5 \\ (OH)_5 \end{cases}}$$

Diese Eigenschaft der Glykose. ein Anilid zu bilden, ist nun auch in den Salicylglykosiden noch vorhanden. Demnach gelingt die Einführung des Anilins und Toluidins sowohl in den Salicylantheil als in den Glykoseantheil desselben. Zwei Verbindungen aus dieser Klasse sind bereits *(C.-Bl. 1870. 37.)* erwähnt, folgende wurden überhaupt dargestellt:

Glykosalhydranilid, $C_6H_7\{O.(OH)_4-O-(CH.N.C_6H_5)\}C_6H_4 + H_2O$, entsteht durch Zusammenreiben von gepulvertem Helicin mit Anilin. Man erwärmt zuletzt gelinde, zieht das überschüssige Anilin durch verdünnte Essigsäure aus, löst den Rückstand in wenig Alkohol, scheidet durch Aether aus der Lösung unverändertes Helicin ab, filtrirt, dampft ein, löst wieder in Alkohol, entfärbt und giesst in eine grössere Menge schwach angesäuerten kalten Wassers. Das gelbe Pulver hat obige Zusammensetzung (gef. 60,4 C, 6,2 H, 3,6 N; ber. 60,5 C, 6,1 H, 3,7 N). Das Wasser entweicht bei 100° (gef. 63,9 C, 6,1 H, 3,9 N; ber. 63,5 C, 5,9 H, 3,9 N). Im wasserfreien Zustande amorphe, glänzende, gelbe Blättchen, die an der Luft intensiv grün werden. Giebt kein Chlorplatinat; mit concentrirten Säuren entstehen schwachrothe Lösungen, welche beim Waschen mit Wasser die Säure völlig wieder abgeben.

Glykosalhydrotoluid, $C_6H_7\{O.(OH)_4-O-(CH.N.C_7H_7)\}C_6H_4$. Entsteht durch Einwirkung von Toluidin auf Helicin bei gelinder Wärme.

Glykanilosalhydranilid, $C_6H_7\{(N.C_6H_5)(OH)_4-O-(CH.N.C_6H_5)\}C_6H_4$. Entsteht durch zweistündiges Sieden des Glycosalhydranilids mit Anilin. Gelbbraunes amorphes Pulver; der vorigen Verbindung analog, giebt aber mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung und wird an der Luft nicht grün. (Gef. 69,1 C, 6,2 H, 6,1 N; ber. 69,1 C, 6,0 H, 6,4 N).

Glykanilosalhydrotoluid, $C_6H_7\{(N.C_6H_5)(OH)_4-O-(CH.NC_7H_7)\}C_6H_4$. Entsteht durch Behandlung des Toluids mit Anilin.

Die Existenz der (*C.-Bl. 1870. 31*) erwähnten Verbindungen: Tetracetohelicinanilid und Tetracetohelicinotoluid beweist, dass in den vorstehenden Verbindungen wirklich die aldehydischen Sauerstoffatome und nicht die der alkoholischen Hydroxyle durch die Residua der Basen substituirt sind. Die letztgenannte Verbindung, welche 4 Acetyl enthält, zersetzt sich mit Magnesia der Art, dass 2 Acetyl Magnesiaacetat bilden, während von den beiden übrigen das eine Acetanilid und das andere Acetotoluid geben.

Auch die *Benzohelicine* geben ähnliche, doch weniger gut charakterisirte Basenderivate, als die des Tetracetohelicins. Alle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Benzoëäther.

Das *Helicoidin* ist ebenfalls der Einwirkung des Anilins zugänglich:

Helicoidinanilid,

$$\begin{array}{l} C_6H_7\{O.(OH)_4-O-(CH_2-N-C_6H_5)\}C_6H_4 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_7\{O.(OH)_4-O-(CH_2-N-C_6H_5)\}C_6H_4, \end{array}$$

entsteht durch die Einwirkung der genannten beiden Körper bei 60—80°. Dem dickflüssigen, gelben Reactionsproducte wird durch verdünnte Säure das überschüssige Anilin entzogen und dann der Rückstand in derselben Weise gereinigt, wie bei dem Anilid des Helicins angegeben ist. Gelbe, amorphe, etwas hygroskopische Masse, die auch nach langer Zeit nicht grün wird, sich in verdünnten Säuren mit röthlicher Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst und beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Saliretin neben Salicylaldehyd giebt.

Die obige Formel setzt die Annahme voraus, dass die beiden Basenresidua nicht den aldehydischen Sauerstoff der Glykose substituiren, sondern in dem Salicylantheile enthalten sind, in welchem Falle dann die beiden Stickstoffatome die Function der Sauerstoffatome, die beiden Helicinmoleküle zu vereinigen, übernehmen.

Zwar sind in dem Helicoidin noch weitere Sauerstoffatome durch Anilinresidua ersetzbar, doch erhielt man keine entscheidenden Resultate. — Ebenfalls ein wenig befriedigendes Resultat ergab die Behandlung des Salicins mit Anilin und Toluidin. (*Ann. Chem. Pharm. CLIV. 1.*)

Ueber die weisse Chinarinde von Payta;

von

O. Hesse.

Diese von Payta, dem bedeutendsten Handelsplatze im nördlichen Peru kommende Rinde stammt ihrem anatomischen Bau zufolge gewiss von keiner Cinchonee und ist vielleicht mit der *Quina blanca* von Mutis identisch. Sie besteht nur aus der Bastschicht und enthält sehr viel Stärkemehl und oxalsauren Kalk, welche beide die weisse Farbe der Rinde bedingen. Aus ihr hat Verf. ein neues Alkaloid, welches er Paytin nennt, abgeschieden. Man extrahirt mit Alkohol, dampft ein, rührt den Rückstand mit Soda an und extrahirt mit Aether. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, mit Thierkohle entfärbt, mit Ammoniak fast neutralisirt und so lange mit Jodkalium versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird mit Soda und Wasser verrieben, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung entweder freiwillig verdunsten gelassen, oder mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und nach Entfernung des Aethers mit Ammoniak gefällt. Im ersteren Falle erhält man das Alkaloid krystallinisch, im letzteren Falle als amorphen Niederschlag, der indess ebenfalls krystallinisch wird. Aus Alkohol krystallisirt das Alkaloid in schönen farblosen Krystallen von der Combination 0P. ∞P∞. mP∞. Seine Formel ist $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$. (Gef. lufttr. 5,27, 5,13, 5,44; ber. 5,32 H_2O; gef. wasserfr. 78,53 C, 7,33 H und 8,80 N; 78,70 C und 7,68 H; ber. 78,75 C, 7,50 H). Es schmilzt bei 156° und erstarrt amorph; zersetzt sich bei hoher Temperatur, löst sich wenig in Kalilauge, Ammoniak und Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzin, Petroleumäther und Chloroform. Die alkoholische Lösung bläut Lackmus; schmeckt ziemlich bitter und ist nicht giftig. Seine salzsaure Lösung reagirt wie folgt: mit Platinchlorid dunkelgelber, sehr veränderlicher Niederschlag, der sich in warmer Salzsäure mit braunrother Farbe löst, welche bald blau wird, während gleichzeitig ein indigblauer Niederschlag entsteht; Goldchlorid purpurrothe Färbung und Fällung; Chlorkalklösung erst dunkelrothe, dann blaue Färbung, letztere rasch verschwindend unter Abscheidung eines weissen amorphen Körpers; concentrirte Salpetersäure fast farblose Lösung, bald granatroth, zuletzt gelb werdend; Eisenchlorid und concentrirte Schwefelsäure keine bemerkenswerthe Reaction.

Salzs. P., $C_{21}H_{24}N_2O$,HCl, farblose Prismen, wasserfrei, in 16,6 Th. Wasser löslich bei 15°, leicht löslich in Alkohol, nicht löslich in Aether. (Gef. 9,76, 9,88; ber. 9,95 Cl.) — *Salzsaures P.-Platinchlorid*, $C_{21}H_{24}N_2O$,HCl + $PtCl_2$, dunkelgelber, amorpher Niederschlag. — *Salzsaures P.-Quecksilberchlorid*, gelbes amorphes Pulver. — *Jodwasserstoffsaures P.*, weisse Prismen, löslich in kaltem und heissem Wasser, fast unlöslich in Jodkaliumsolution. — *Salpeters. P.*, farblose Nadeln. — *Schwefels. P.* und *oxals. P.*, in Wasser leicht löslich, nicht krystallisirbar. — *Chromsaures P.*, gelber, amorpher, sehr veränderlicher Niederschlag. — *Pikrins. P.*, schön gelbe, amorphe Flocken, in heissem Wasser ziemlich löslich. Das Paytin giebt, mit Natriumkalk erhitzt, einen neuen, stickstofffreien Körper, *Payton*, der in schönen farblosen Blättchen und Nadeln sublimirt, in Aether und Alkohol leicht löslich ist, und durch Wasser aus der alkoholischen Lösung in weissen amorphen Flocken abgeschieden wird. Dasselbe ist indifferent gegen verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Kalilauge u. Wasser. Es finden sich in der weissen China ausser Paytin noch Spuren eines zweiten amorphen Alkaloides, welches indess wahrscheinlich nichts anderes als amorphes Paytin ist. (*Ann. Chem. Pharm. CLIV. 287.*)

Kleine Mittheilungen.

Apparat zum Reduciren des Chlorsilbers im Grossen; von Dr. A. Leibius. Zwei dicke Breter, 15" lang, werden an beiden Enden durch drei starke Latten so miteinander verbunden, dass sie einen offenen, im Lichten 13" langen, 14" breiten und 15" hohen Kasten ohne Boden bilden. In die beiden, die Längsseiten dieses Kastens oder Rahmens bildenden Breter sind in Abständen von 1½" von einander 7 verticale ½" breite und ½" tiefe Nuthen auf eine Länge von 12" eingeschnitten, so dass noch ein 3" breiter Rand an jedem Brete zum Zusammenhalt des Rahmens übrig bleibt. Am Ende dieser Nuthen ist horizontal ein enger, ½" tiefer Schlitz der ganzen Länge der beiden Breter nach angebracht; in diesem Schlitze ist ein ½" breiter Streifen von metallischem

Silber von der Stärke eines Dreipennystückes befestigt, welcher an einer Seite des Rahmens etwa 18" über jedes Bret vorsteht Die 7 Nuthen dienen zur Aufnahme von Zinkplatten, die 1/4" dick, 14" lang, 12" hoch sind und auf beiden Seiten auf dem Silberstreifen ruhen, welche in der eben angeführten Weise horizontal in den Seiten der beiden Breter festgeklemmt sind. Auf diese Weise wird eine Verbindung zwischen den 7 Zinkplatten und diesem Silberstreifen hergestellt.

Der zweite Theil des Apparates besteht aus einem Rahmen, welcher aus einem einzölligen Bret von hartem Holze geschnitten und mit zwei grossen eisernen Griffen versehen ist; dieser Rahmen ist ebenso lang, wie der die Zinkplatten enthaltende Kasten, jedoch 3" schmäler. Er hat an jeder Seite parallel zur Richtung der Zinkplatte 12 Schlitze von 1/2" Länge, welche Silberblechstreifen von der Dicke eines Dreipennystückes und einem halben Zoll Breite enthalten. Diese Silberstreifen sind durch die Schlitze im Brete so hindurchgezogen, dass sie an jeder Seite desselben 6 Schlingen (Oesen) von je 11 1/2" Länge und 7/8" Breite bilden. Die 6 Schlingen der einen Seite liegen denen auf der anderen Seite des Bretes genau gegenüber in einer Entfernung von ungefähr 9". Sie dienen zum Halten der 12" langen, 10" breiten und etwa 3/4" dicken Chlorsilberscheiben, welche der Länge nach durch die Schlingen gesteckt werden, so dass sie an jedem Ende etwa 1" über die Silberstreifen vorstehen. Der ganze Rahmen nimmt, wie schon bemerkt, 6 solcher Chlorsilberscheiben auf; dieselben kommen in die 6 von den 7 Zinkplatten gebildeten Gefache so zu liegen, dass sie vom Zink an jeder Seite etwa 1/4" entfernt sind. Hierauf werden die in die Seiten des unteren Rahmens befestigten horizontal vorstehenden Silberstreifen mit den Enden der die Chlorsilberscheiben tragenden Silberblechschlingen verbunden und der ganze so beschickte Apparat wird in eine mit Wasser gefüllte Wanne gestellt. Schon nach kurzer Zeit ist die galvanische Wirkung bemerkbar, die Flüssigkeit wird allmälig wärmer und man beobachtet einen starken galvanischen Strom. Nach beiläufig 24 Stunden hat die Wirkung nahezu aufgehört und alles Chlorsilber ist vollständig zu metallischem Silber reducirt, welches in den Silberblechschlingen die Gestalt und äusserlich auch nahezu das Ansehen des ursprünglichen Chlorsilbers behält. Das vom Feinen mit Chlorgas herstammende Chlorsilber (S. 238) enthält stets mehr oder weniger Kupferchlorid, aus welchem in dem Apparate das Kupfer gleichzeitig mit dem Silber reducirt wird. Bei den ersten Versuchen mit dem Apparate wurde eine verdünnte Lösung von Kochsalz als erregende Flüssigkeit benutzt; es zeigte sich aber bald, dass dasselbe entbehrlich ist, und gewöhnliches Wasser genommen werden kann (obschon in diesem Falle die Wirkung etwas verzögert und ungefähr erst zwei Stunden nach dem Zusammensetzen der Batterie hinlänglich kräftig wird). Wendet man aber einen Theil der von einer früheren Chlorsilberreduction herrührenden Flüssigkeit an, welche Chlorzink enthält, so trifft die galvanische Wirkung sehr bald ein, wodurch die vollständige Reduction beschleunigt wird. Eine Säure wird nicht angewendet, daher die Menge des bei jeder Reduction verbrauchten Zinks stets beinah vollständig mit der nach der Theorie zur Sättigung des Chlors im Chlorsilber erforderlichen Zinkmenge übereinstimmt. Die verbrauchte Menge metallischen Zinks beträgt nämlich 24—25 p. c. vom Gewichte des reducirten Chlorsilbers. Das reducirte Silber wird zur Entfernung der Oxychloride mit angesäuertem Wasser und zuletzt mit reinem Wasser ausgekocht, während es noch in den Silberschlingen hängt. Sobald es nach dem letzten Kochen aus denselben herausgenommen wurde, ist es für den Schmelztiegel sofort verwendbar, weil die Hitze vom kochenden Wasser die poröse Silbermasse hinreichend austrocknet, dass sie unmittelbar umgeschmolzen werden kann. Die sieben Zinkplatten wiegen bei der ersten Verwendung ungefähr 140 Pf. Avoirdupois; die 6 Chlorsilberscheiben haben bei den angegebenen Dimensionen ein Gewicht von etwa 1400 Unzen Troy. Die Zinkplatten werden stets wieder zu neuen Operationen verwendet, bis sie für diesen Zweck zu dünn geworden sind, worauf man sie umschmilzt und zu neuen Platten vergiesst. Man hat gefunden, dass der Verbrauch an Zink nur wenig vermehrt wird, wenn dasselbe nach vollständig erfolgter Reduction noch länger mit den Silberplatten in Verbindung bleibt; man kann daher den ganzen Apparat, nachdem er einmal in Gang gesetzt worden ist, sich selbst überlassen, bis das reducirte Silber eingeschmolzen werden soll.

Mit Hülfe dieses Apparates wird das Chlorsilber weit rascher reducirt, als wenn man es blos mit Eisen- oder Zinkplatten in Berührung bringt, und überdies wird dabei jede Handhabung des Chlorsilbers vom Aufhängen desselben in den Silberschlingen an bis zum Eintragen des reducirten Silbers in den Schmelztiegel vermieden. *(Vorgetr. in Roy. Soc. of Victoria. Polyt. Journ. CXCVII. 55.)*

Zur Erkennung von gewöhnlichem Holzstoff im Papier eignet sich schwefelsaures Anilin, dessen wässrige Lösung beim Betupfen des Holzpapiers intensiv gelb gefärbt wird, selbst wenn es nur wenig Procente Holz enthält. Ist das Holzzeug dagegen bei seiner Bereitung chemisch (mit kaustischen Laugen) präparirt so tritt nach Otto Krieg diese Reaction nicht ein. Hierauf hat schon vor mehreren Jahren Wiesner in Wien in der Wochenschrift des niederöstr. Gewerbevereins aufmerksam gemacht. *(Deutsche Industriez. 1870. 255.)*

Ueber die Anwendung des Natriummitrats in der Metallurgie des Nickels und Kupfers; von Prof. Rudolph Wagner in Würzburg. Das Natriummitrat, schon vor längerer Zeit zur Ueberführung des Roheisens in Stahl und Stabeisen empfohlen (Knobbes 1858), ist neuerlich mit so ausserordentlichem Erfolge zu diesem Zwecke zur praktischen Anwendung gekommen, dass es mit Recht die Aufmerksamkeit der Metallurgen auf sich zieht Der Vf. hat auf einer

technischen Reise in den Eisenwerken an der Maas in der Umgegend von Lüttich die Ueberzeugung gewonnen, dass die Einführung des „Salpeterfrischens" einen grossen Wendepunkt in der Eisenindustrie bezeichnen wird. Es lag nun der Gedanke nahe, auch den Salpeter bei dem metallurgischen Ausbringen anderer Metalle, zwar nicht aus den Erzen selbst, sondern aus den bei der Verarbeitung derselben entfallenden Zwischenproducten zu verwenden. Schon WÖHLER hat bekanntlich zur Trennung des Arsens von Metallen das Schmelzen der betreffenden Verbindungen mit einem Gemenge von Salpeter und Soda vorgeschlagen und noch jetzt nimmt seit den Zeiten von BERZELIUS und PLATTNER der Salpeter unter den chemischen Hilfsmitteln des Löthrohrbläsers eine der ersten Stellen ein Seitdem der Chilisalpeter in einer Menge von $3^1/_2$ Mill. Ctr. jährlich aus den Häfen der südamerikanischen Westküste ausgeführt wird und auch die Einfuhr von ostindischem Salpeter in Europa von Jahr zu Jahr um Tausende von Tonnen zunimmt, ist die öconomische Anwendung des Salpeters in der Metallurgie vieler Metalle um so eher zu erwarten, je mehr die metallurgischen Operationen den Character einer chemischen Arbeit annehmen und die Nebenproducte, die aus dem Salpeter entstehen, als chemische Präparate zu verwenden gesucht werden. Der Verf. analysirte einen aus Peru kommenden Rohsalpeter, und fand in demselben 94,03 p. c. Natriumnitrat; ausserdem 1,52 Chlornatrium und von den übrigen Beimengungen (Natriumnitrit, Chlorkalium, Natriumsulphat, Natriumjodat, Chlormagnesium, Borsäure, Wasser etc.) nur je unter 1 p. c. resp. $^1/_2$ p. c. betragende Mengen. (Vergl. *C.-Bl. 1870. 277.*)

Mit einem raffinirten Producte, welches 98,6—99,2 p. c. Nitrat enthielt, wurden folgende Versuche ausgeführt:

1) Ein Concentrationsstein aus nickel- und kupferkieshaltigem Pyriten gewonnen (25,32 Ni, 37,65 Cu, 10,58 Fe und 26,45 S), wurde zunächst durch Verblasen von dem grössten Theile des Eisens befreit und dann nach dem Pulvern mit 15 p. c seines Gewichtes eines Gemenges von gleichen Theilen Natriumnitrat und calcinirter Soda geschmolzen. Man erhielt eine Nickelkupferlegirung, die fast ganz frei von Schwefel war (40,93 Ni, 58,64 Cu, 0,25 Fe, 0,18 S) Auch ohne dass der Concentrationsstein verblasen wurde, gelang seine Entschwefelung, wobei das Eisen fast vollständig in die Schlacke ging — 2) Eine Nickelspeise (48,20 Ni, 1,63 Co, 2,44 Bi, 0,65 Fe, 1,93 Cu, 42,08 As und 3,07 S), wurde mit 5 p c Nitrat und 10 p. c. Soda geschmolzen, und gab einen Regulus fast völlig arsen- und schwefelfrei (90,07 Ni, 4,05 Cu, 0,30 Co, 0,62 As, 0,36 Verlust etc.) Die Schlacke der schwefelhaltigen Steine giebt beim Auslaugen Natriumsulphat und in der arsenhaltigen Speise findet sich alles Arsen als Arseniat: hieraus ergiebt sich die Möglichkeit der Verwerthung dieser Nebenproducte, namentlich da das Arseniat gegenwärtig im Cattundruck als Reservebeize, als Fixationsmittel der Thonerde und des Eisenoxyds und als Kuhkothsalz ausgedehnte Anwendung findet. (Die Nickelspeise mit Salpeter und Soda zu verschmelzen, ist schon 1855 von PATERA empfohlen worden; doch hat dieser Vorschlag merkwürdiger Weise bis jetzt auf keiner Nickelhütte Anwendung gefunden. — 3) Auch für die Verarbeitung der Kupfer- und Dünnsteine ist der Salpeter zu benutzen. Dieselben bestehen im wesentlichen aus Cu_2S und Fe_2S_3. Nun hat J. PERCY bereits früher (1862) gezeigt, dass Kupfersulphuret bei Abschluss der Luft mit schmelzendem Salpeter metallisches Kupfer und Natriumsulphat giebt:

$$Cu_2S + NaNN_6 = 2\,Cu + NaSO_4 + NO_2,$$

das Eisensesquisulphuret dagegen geht bei gleicher Behandlung vollständig in Eisenoxyd und Sulphat über:

$$Fe_2S_3 + 3\,NaNO_6 = Fe_2O_3 + 3\,NaSO_4 + 3\,NO_2.$$

Bei Luftzutritt genügt zu letzterem Zwecke eine weit geringere Menge Salpeter; hierauf lässt sich eine Verarbeitung jener Hüttenproducte begründen. Allein es ist dabei jeder Ueberschuss von Salpeter nachtheilig, weil dadurch metallisches Kupfer in Kupferoxyd verwandelt wird, wobei sich aus dem Salpeter Aetznatron bildet. (WÖHLER's bekannte Methode zur Darstellung von reinem Aetznatron.) Das bei der Entschwefelung entweichende Stickoxyd wird man mit Vortheil zur Schwefelsäurebereitung anwenden. Ueber Versuche mit einem Dünnstein von 58,61 Cu, 16,17 Fe, 20,93 S, 4,29 Nickel, Zink, Schlacke etc., wird Vf. später berichten. *(B. u. Hüttenm.-Z. XXIX. 134 u. 189).*

Technische Notizen.

Cognac aus deutschen Weinen nach DAHLEN, Apotheker in Trier. Da Rheinweine dem grösseren Gehalte an Säuren es verdanken, dass sie bouquetreicher sind als die französischen und alle südlichen, so liefern sie auch deshalb einen besseren und bouquetreicheren Cognac als diese. Versuche, welche der Verf. mit aus Riesslingstrauben erzeugten fertigen Weinen angestellt hat, bestätigten dies. Auch in Bezug auf die Rentabilität dürfte die Cognacfabrikation aus deutschen Weinen zu empfehlen sein. (*Polyt. Notizbl. XXV. 200*).

Spargelkerne als Kaffeesurrogat von H. REINSCH. Die Spargelbeeren werden zerquetscht, der Gährung überlassen und durch ein Sieb gerieben; die rückbleibenden Kerne getrocknet und wie Kaffee gebrannt. Der daraus bereitete „Kaffee" ist nach dem Verf. vom echten Kaffee in Geruch, Geschmack und Ansehen kaum zu unterscheiden, der Aufguss besitzt den angenehmen, bitterlich aromatischen Geschmack wie der echte Kaffee. (*N. Jahrb. f. Pharm. XXX. 65; vergl. Centralbl 1870. 263*).

Zur Nachweisung einer **Verfälschung des Olivenöles** ist nach LANGLIES das Hauchecorne'sche Reagens das beste. Dasselbe besteht aus 3 Thl. Salpetersäure von 40° und 1 Thl. destillirtem Wasser. Reines Olivenöl mit $^1/_3$ dieses Reagenses im Dampfbade erwärmt, wird klar und hellgelb, war es mit Samenöl verfälscht, so färbt es sich roth. (*Pharm. Zeit.; Polyt. Notizbl. XXV. 192.*)

Ricinussaure Magnesia, welche in der Schweiz als Abführmittel gebraucht wird, bildet nach WALTL dünne oblatenartige, schneeweisse, mattglänzende Blätter, und wird erhalten durch Verseifen von 32 Thl. Ricinusöl mit einer aus 25 Thl. Soda bereiteten Lauge, Fällen mit einer Lösung von 24 Thl. Bittersalz und 6 Thl. Kochsalz in 120 Thl. Wasser, Auswaschen und Trocknen. (*Vjkrschr. prakt. Pharm. XIX. 426.*)

Gesprungene Porzellanschalen macht WALTL dadurch wieder wasserdicht, dass er sie in der Wärme vollständig trocknet und eine Lösung von Wasserglas über Nacht in ihnen stehen lässt. (*Vjkrschr. prakt. Pharm. XIX. 426.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 32. # Chemisches Central-Blatt. **10. August 1870.**

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

***H. Ste-Claire Deville,** Ueber die Affinität. *(C. r. LXXI. 204.)* — **A. Horstmann,** Ueber den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und über seine Anwendung auf einige Zersetzungserscheinungen. *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VIII. 112.)* — **Violle,** über das mechanische Aequivalent der Wärme und die thermoelektrischen Eigenschaften des Aluminiums. *(C. r. LXXI. 270.)* — **Alex. Naumann** hat die *Dampfdichte der Essigsäure* unter verschiedenen Druck- und Temperaturverhältnissen bestimmt, wobei sich ergab: Bei gleichbleibender Temperatur wachsen die in der Volumeinheit enthaltenen Essigsäuremengen in stärkerem Verhältniss als die Drucke. Die auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogene Dichte des Essigsäuredampfes nimmt bei gleicher Menge Dampf in der Volumeinheit mit steigender Temperatur ab. Da nun die Dichte für verschiedene Temperaturen gleich gross sein müsste, wenn der Essigsäuredampf bei den verschiedenen Temperaturen aus unter einander gleichartigen Molekülen bestünde, so kann dies nicht der Fall sein, sondern es bilden gleiche Essigsäuremengen bei niedrigen Temperaturen eine geringere Anzahl von Molekülen. Es ist ferner anzunehmen, dass auch eine mit wachsender mittlerer Entfernung sich verringernde Anziehung der Moleküle in Mitwirkung kommt. *(Ber. ch. Ges. III. 702.)* — ***H. St.-Claire Deville,** Ueber die Temperaturänderungen beim Mischen zweier Flüssigkeiten. *(C. r. LXXI. 202.)* — ***E. Cappel,** Einfluss der Temperatur auf die Empfindlichkeit der Spectralreactionen. *(Poggend. Ann. CXXXIX. 628.)* — **P. Secchi,** neue Mittheilungen über die Spectren verschiedener Sterntypen. *(C. r. LXXI. 252.)* — **J. Schnauss** giebt an, die *Bildung von Ozon bei lebhafter Verbrennung* schon vor 20 Jahren beobachtet zu haben; als er mit einer Spritzflasche Luft aus der Nähe einer Spiritusflamme ansog, schmeckte die durchgesogene Luft ozonähnlich u. roch die Luft in der Flasche nach Ozon. Das Wasser, welches sich an einem kalten, über eine Flamme gehaltenen Körper condensirt, riecht gleichfalls nach Ozon. Grössere Mengen Ozon aus der Nähe einer Flamme anzusaugen, gelang jedoch nicht. *(Arch. Pharm. CXCII. 193).* — ***Becquerel,** Neue Untersuchungen über die elektrocapillären Wirkungen; Bildung von krystallisirtem Kupferchlorid und anderen ähnlichen Verbindungen. *(C. r. LXXI. 197.)* — ***P. A. Favre,** Thermische Untersuchungen über die metallische Natur des mit dem Palladium verbundenen Wasserstoffes; eine voltaische Säule, in welcher der Wasserstoff das active Metall ist. *(C. r. LXXI. 214.)* — **A. Ladenburg,** die Molekulargewichte einiger Oxydule. *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VIII. 55; C.-Bl. 1870. 22. 289.* — **Des Cloizeaux,** die klinorrhombische Form des rothen Quecksilberoxyds. *(Ann. chim. phys.* [4] *XX. 201; C.-Bl. 1870. 310.)* — ***L. Carius,** Ueber Elementaranalyse. *(Ber. ch. Ges. III. 697.)* — **Fr. da Fonseca Benevides,** Apparat zur Demonstration der physikalischen Eigenschaften der Dämpfe *(Ann. chim. phys.* [4] *XX. 204.);* identisch mit dem Apparate v. Drapper. *(C.-Bl. 1870. 377.)* — **Bertrand,** Referat über eine Abhandlung von

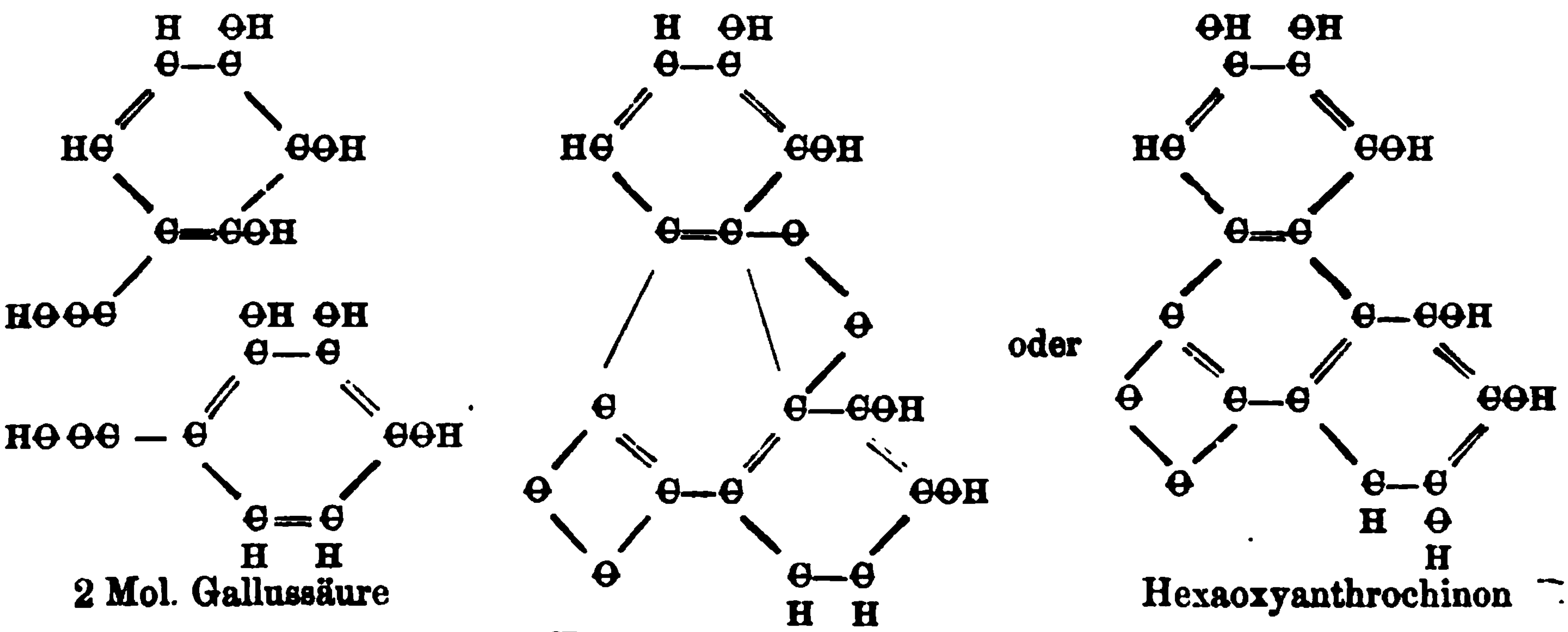
Massieu: über die charakteristischen Functionen verschiedener Fluida u. die Dampftheorie. *(C. r. LXXI. 257.)* — **Marcel Croullebois,** die Brechungsindices der Gase und Dämpfe und das Maass ihrer Dispersion. *(Ann. chim. phys. [4] XIX. 136.)* — **Morren,** Phosphorescenz verdünnter Gase. *(Ann. chim. phys. [4] XIX. 390.)* — **H. Wild,** Ueber eine vollständige Temperaturcompensation des Wag-Barometers. *(Bull. Pétersb. XV. 139.)* — **H. Wild** schliesst aus seinen Untersuchungen über *die Bestimmung des Gewichts eines Cubikdecimeters Wasser von 4°*, dass sich dieses bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft und Technik nicht auf 0,1 Mgrm. genau bestimmen lässt. *(Bull. Pétersb. XV. 58.)* — ***L. Overzier,** Ueber das Schwimmen des festen Eisens auf flüssigem. *(Poggend. Ann. CXXXIX. 651.)* — **Schwind,** Ueber die Zeiterforderniss der Salzlösung, in Anwendung auf den Salzbergbau; Schluss zu C.-Bl. 1870. 240. *(Oesterr. Ztschr. f. B. u. Hüttenw. XVIII. 193.)*

Alph. Cossa hat nach einer Mittheilung von H. Deville gefunden, dass das Aluminium schon bei gewöhnlicher Temperatur (im Widerspruche mit den Angaben von Hallwachs u. Schafarik) das Jodäthyl nach Verlauf von einigen Tagen vollständig zersetzt und Aluminiumäthyl giebt. *(C. r. LXXI. 290.)* — **H. Gal** hat durch Einwirkung von Bromacetylbromür auf geschmolzenes essigsaures Natrium *Dibromacetanhydrid* dargestellt. Beide Substanzen erhitzten sich mit einander und wurden destillirt. Das bei 245° constant siedende Product bestand aus 18,0% C, 1,8 H, 61,3 Br; die Formel $C_8H_4Br_2O_6$ verlangt 18,4 C, 1,5 H, 61,5 Br. Vf. hält es für wahrscheinlich, dass sich bei der Reaction zuerst Monobromacetanhydrid gebildet habe nach: $C_4H_3NaO_4 + C_4H_2BrO_2.Br = (C_4H_3O_2)(C_4H_2BrO_2)\}O_2 + NaBr$, worauf dann 2 Molek. desselben sich zu Acetanhydrid und Dibromacetanhydrid umgesetzt haben: $2(C_4H_3O_2)(C_4H_2BrO_2)\}O_2 = (C_4H_3O_2)_2\{O_2 + (C_4H_2BrO_2)\}O_2$. Die Isolirung des einfach bromirten Productes ist nicht gelungen. *(C. r. LXXI. 272.)* — **J. Personne** hat das *Chloral in Aldehyd* verwandelt. Eine mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerte Lösung Chloralhydrat entwickelt mit Zinkspänen bald den Geruch nach Aldehyd. Erwärmt man in einer Retorte Chloralhydratlösung mit Zink auf 50° und setzt die Säure nur in kleinen Antheilen zu, so condensirt sich in der abgekühlten Vorlage leicht so viel Aldehyd, dass man ihn rectificiren und in die Ammoniakverbindung überführen kann, deren Eigenschaften keinen Zweifel über die Substanz lassen. [Diese Umwandlung des Chlorals in Aldehyd ist schon von Rieckher *(C.-Bl. 1870. 146.)* ausgeführt worden]. Neben dem Aldehyd entstehen auch Polymere desselben, namentlich Paraldehyd, der auf dem Destillate als ölige Schicht schwimmt. Das Chloral, $C_4HCl_3O_2$, leitet sich hiernach wirklich vom Aldehyd, $C_4H_4O_2$, ab und wird ebenso in Aldehyd zurückverwandelt, wie das Dichloracetylchlorür, $C_4HCl_2.O_2Cl$, in Essigsäure, $C_4H_4O_4$. Auch hat Vf. die dem Aldehydammoniak entsprechende [bekannte] Verbindung, Chloral-Ammoniak, $\Theta_2HCl_3O_2,NH_3$, erhalten; sie entsteht, wenn man trocknes Ammoniak langsam zu wenig wasserfreiem Chloral leitet, ist weiss, schmilzt, ist flüchtig, riecht ähnlich wie Aldehyd-Ammoniak, giebt mit Schwefelsäure Chloral u. schwefelsaures Ammoniak, mit Wasser Chloroform und ameisensaures Ammoniak. Behandelt man grössere Mengen (2—3 Grm.) Chloral mit einem einigermaassen schnellen Strome Ammoniak, so tritt, trotz guter Abkühlung, Erhitzung ein und es entsteht neben dem Chloralammoniak, dem Hauptproducte, noch ein Syrup, der aus Chloroform und Formamid, $C_2NH_3O_2$, besteht; das Formamid liess sich durch wasserfreie Phosphorsäure in Blausäure überführen. *(C. r. LXXI. 227.)* — **Berthelot,** Synthese der Essigsäure aus Acetylen. *(Ann. chim. phys. [4] XIX. 435; vergl. C.-Bl. 1870. 146* 352.)* — **P. Carles** hat eine eigenthümliche *Zersetzung der Oxalsäure* nachgewiesen. Leitet man durch eine concentrirte Lösung reiner Oxalsäure einen Strom reinen Sauerstoffs oder Wasserstoffs oder Stickstoffs, so trübt bei gewöhnlicher Temperatur das austretende Gas (in 3 St.) Barytwasser nicht; wird die Lösung aber auf 100° erwärmt, so tritt schon nach ½ St. deutliche Trübung ein, auch wird dann durch das austretende Gas Silberlösung reducirt (durch das eintretende nicht). Die Oxalsäure zerfällt also bei 100° in Kohlensäure und Ameisensäure; die Gase wirken bloss mechanisch, indem sie die Dissociationsproducte wegführen. *(C. r. LXXI. 226.)* — **L. Henry** hat seine Untersuchungen über die *Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren* fortgesetzt. Glykolsäureäther und Milchsäureäther, $\Theta\Theta.\Theta_2H_5\Theta—\Theta H.H\Theta—\Theta H_3$, gaben mit Phosphorchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur Chloressigsäureäther und Chlorpropionsäureäther, mit Phosphorbromid die entsprechenden Bromverbindungen. Der Brompropionsäureäther, $\Theta_3H_4Br(\Theta_2H_5)\Theta_2$ (gef. 44,09, ber. 44,19 p. c. Br) ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von ätherartigem, stechendem Geruche, löst sich nicht in Wasser; Dichte bei 11° 1,396, Siedep. 159—160°. Die Ausbeute ist nicht die berechnete, da sich nebenbei zusammengesetzte phosphorsaure Aether bilden, ähnlich den von Heintz *(C.-Bl. 1870. 451.)* beobachteten. Der Aepfelsäurediäthyläther (aus dem Silbersalze und Jodäthyl bei Gegenwart von wasserfreiem Aether dargestellt) wird durch Phosphorchlorid in Fumarsäureäther, $\Theta_4H_2\Theta_2.(\Theta_2H_5\Theta)_2$, wie die Aepfelsäure in Fumarsäure, und der Weinsäurediäthyläther in Einfach-Chlormaleïnsäure-Aether, $\Theta_4HCl\Theta_2(\Theta_2H_5\Theta)_2$, wie die Weinsäure in Chlormaleïnsäure, verwandelt. Der Fumarsäureäther ist dem Bernsteinsäureäther ganz gleich; farblose, wenig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 225° und von 1,1065 Dichte bei 11°. Der

Chlormaleïnsäureäther ist eine ölige dicke Flüssigkeit von fadem, sehr unangenehmem Geruche; Dichte bei 11° 1,15, Siedep. 250—260° (gef. 17,55 p. c. Cl, ber. 17,19). Es wirken also PCl_5 und PBr_5 auf die neutralen Aether der Alkoholsäuren, wie auf die Säuren selbst; $H\Theta$ wird angegriffen, die Aethergruppen $\Theta H_3\Theta$ etc. bleiben unverändert. In der Kälte wirkt PCl_5 nicht auf gewöhnliche Aether, auf Essigsäure-, Buttersäure-, Baldriansäure-Aethyläther, auf Benzoësäure- Methyl- und Aethyläther, auf Oxalsäure-, Bernsteinsäure-, Fumarsäure-, Aethylglykolsäureäther. *(Ber. ch. Ges. III. 704.)* — **Ed. Schwarz** hat *Homologe der Isäthionsäure* dargestellt, und zwar durch Behandeln der Alkohole mit Schwefelsäureanhydrid, mehrstündiges Kochen des mit Wasser verdünnten Productes und Darstellen des Bariumsalzes. Leitet man Schwefelsäurehydriddampf in abgekühlten Methylalkohol, so färbt sich dieser schnell dunkel und die Ausbeute ist gering; man muss das Anhydrid recht langsam auf den Alkohol einwirken lassen, wobei sich Anfangs Krystalle (Methylensulphat, $\Theta H_2.2S\Theta_3$?) ausscheiden, die später wieder verschwinden. Das Barytsalz des *methylisäthionsauren* Bariums ist eine hygroskopische Krystallmasse, die man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhält. Das *amylisäthionsaure* (oder quintylisäthionsäure) Barium, $Ba(\Theta_5H_{11}S\Theta_4)_2$ (gef. 25,23 p. c Θ, 4,73 H, 28,47 Ba; ber. 25,53 Θ, 4,72 H, 29,09 Ba), löst sich leicht in Wasser und in verdünntem Alkohol, lässt sich mehrere Stunden kochen, ohne schwefelsaures Barium abzusetzen, wodurch es sich vom amylschwefelsauren Barium unterscheidet; giebt mit schwefelsaurem Barium das leicht lösliche Silbersalz, mit kohlensaurem Ammonium das Ammoniumsalz. Auch die *Butylisäthionsäure* hat Vf. dargestellt. — Aus *Amylen* und *Schwefelsäureanhydrid* die dem Carbylsulphat entsprechende Verbindung zu erhalten, gelang nicht; bei —10° bildete sich eine theerartige Substanz. Vf. will aus den Ammoniumsalzen der Isäthionsäuren die Taurine darstellen. *(Ber. chem. Ges. III. 691.)* — **Berthelot,** Oxydation der Kohlenwasserstoffe. *(Ann. chim. phys.* [4] *XIX. 427; Ann. Ch. Pharm. Suppl. VIII. 44.;* vergl. *C.-Bl. 1870. 146*.)* — **Berthelot,** Verhalten des Kalihydrats gegen die Schwefelsäureabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe. *(Ann. chim. phys.* [4] *XIX. 431;* vergl. *C.-Bl. 1870. 147* 410.)*

Berthelot, Neue Synthese des Phenols (aus Acetylenschwefelsäure). *(Ann. chim. phys.* [4] *XIX. 429;* vergl. *C.-Bl. 1870. 147* 410.)* — **J. Stenhouse,** Ueber Chloranil u. Bromanil. *(Ann. Ch. Pharm. Suppl. VIII. 13; C.-Bl. 1870. 97.)* — **Ad. Wurtz,** Synthese aromatischer Säuren. *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VIII. 50; C.-Bl. 1870. 180* 426.)* — ***C. Zwenger,** Ueber Cumarsäure, Hydrocumarin u. Hydrocumarsäure. *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VIII. 23.)* — **A. Ladenburg** stellte *Derivate des Anethols* dar. Aus Anisöl hatte Vf. *(C.-Bl. 1866. 959.)* durch HJ Jodmethyl erhalten, ohne dass das daneben gebildete Harz der Untersuchung zugänglich gemacht werden konnte. Diese Reaction sowie die Bildung von Anissäure bei der Oxydation des Anethols (Cahours) führen für das Anethol zu der Formel $\Theta_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\Theta\Theta H_3}{\Theta_3H_5}$; jenes Harz konnte demnach *Allylphenol*, $\Theta_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\Theta H}{\Theta_3H_5}$, darstellen. Vf. hat jetzt dieses Phenol durch Einwirkung von geschmolzenem Kali auf Anisöl gewonnen. Es wurden 100 Thle. des gereinigten Oeles mit 80 Thl. Kali 24 St. lang auf 200—230° erhitzt, die Lösung der Schmelze unter Vermeidung von Erhitzung fractionsweise mit Schwefelsäure gefällt und die zuletzt fallenden weissen Flocken aus heissem Wasser krystallisirt. Sie sind das gesuchte Phenol, das Vf. *Anol* nennt (gef. 80,00 p. c. Θ u. 7,84 H; ber. 80,58 Θ und 7,46 H); weisse glänzende Blättchen, die sich an der Luft gelb färben, sich in Alkohol, Aether, Chlorbrom und heissem Wasser lösen, aber aus diesen Mitteln nicht umkrystallisirt werden können, da sich die Substanz an der Luft leicht in ein braunes Oel verwandelt; ebenso verändert sich die Verbindung beim Erwärmen mit verdünnten Säuren. Schmilzt bei 93°, lässt sich aber nicht unverändert destilliren. Die Hauptmenge geht bei 250° über, färbt sich aber, auch im Kohlensäurestrome, braun und erstarrt nicht wieder. Löst sich in Kali und kann bei niederer Temperatur unverändert wieder abgeschieden werden. Aus 1 Pfd. Anisöl wurden nur 20 Grm. erhalten. Neben dem Anol bildete sich *Paraoxybenzoësäure.* — Erwärmt man eine vorsichtig bereitete Mischung gleicher Mol. Anethol und Phosphorchlorid zuletzt im Wasserbade u. destillirt, so geht zuerst PCl_3 über, dann unter theilweiser Verharzung eine bei 255—260° siedende Substanz; zweckmässig wäscht man das Reactionsproduct vor der Destillation mit Wasser. Das Product ist *Chloranethol,* $\Theta_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\Theta_3H_4Cl}{\Theta\Theta H_3}$ (gef. 66,24 p. c. Θ, 6,28 H, 19,33 Cl; ber. 65,75 Θ, 6,03 H, 19,45 Cl), die von Kraut und Uelsmann beschriebene Verbindung $\Theta_{10}H_{12}Cl_2$ wurde nicht erhalten. Das Chloranethol schmilzt bei 6° zu einer hochgelben, bei 258° siedenden Flüssigkeit, löst sich nicht in Wasser; Dichte bei 0° 1,1154. Entwickelt bei der Destillation kleine Mengen HCl, giebt aber das Chlor nur schwer vollständig ab. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung u. Fällen mit Wasser wurde neben einer über 300° siedenden Substanz eine bei 235—245° destillirende erhalten, die durch mehrfache Destillation über Natrium von unzersetztem Chloranethol und regenerirtem Anethol befreit wurde. Die Verbindung ist wahrscheinlich $\Theta_{10}H_{10}\Theta$ (gef. 82,15 Θ und 7,75 H, 81,61 Θ und 7,18 H; ber. 82,19 Θ u. 6,87 H; Anethol verlangt 81,08 Θ u. 8,10 H), und dürfte als der Methyläther des Allylenphenols zu betrachten sein, der

mit dem Propargyläther Liebermann's in eine Reihe gehören würde, wiewohl er nicht, wie dieser, ammoniakalisches Kupferchlorür und Silbernitrat fällt. Die Substanz ist eine in Wasser unlösliche, schwach, aber angenehm riechende Flüssigkeit. — Das Chlor im Chloranethol durch Einwirkung von essigsaurem Silber oder essigsaurem Kalium zu ersetzen, gelang nicht; essigsaures Silber bildete bei 250° etwas *Anissäure.* — Auch gelang es nicht, das Anethol (und die Salzsäureverbindung) selbst bei wochenlanger Einwirkung von Natriumamalgam in den Methyläther eines Propylphenols überzuführen; doch gelang es, eine kleine Menge einer bei 220—224° siedenden Flüssigkeit abzuscheiden, welche bei der Analyse 80,7 p. c. C und 6,81 H gab ($C_{10}H_{14}O$ erlangt 80,00 C und 9,3 H). — Lässt man 1 Mol. Brom zu einer ätherischen Lösung von Anethol unter starker Kühlung tropfen, so bleibt beim Verdunsten ein gelber Rückstand, der manchmal erst nach einiger Zeit erstarrt und ein die Augen heftig angreifendes Oel (Bromal) enthält; durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man das *Anetholdibromür*, $C_{10}H_{12}Br_2O$, in kleinen, weissen Nadeln, die sich nicht in Wasser lösen, aber in Aether und in Chloroform und bei 65° schmelzen. *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VIII. 87.)* — **B. Jaffé** hat *Rufigallussäure* nach Löwe *(J. pr. Ch. CVII. 345.)* durch Digestion von Gallussäure mit Schwefelsäure im Wasserbade dargestellt und 70 p. c. Ausbeute erhalten. Die Analysen der R. von Löwe, von Malin und vom Vf. stimmen besser zu der Robiquet'schen Formel, $C_7H_4O_4$, als zu der von Löwe, $C_{10}H_6O_6$. Die R. sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Verkohlung in gelbrothen durchsichtigen Nadeln. In Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe; beim Uebergiessen mit conc. Kalilauge färbt sie sich prachtvoll indigblau; in verdünnter Lauge löst sie sich mit violetter Farbe, scheidet sich jedoch bei längerem Stehen wieder ab; beim Uebergiessen mit Ammoniak färbt sie sich roth. Mit Thonerde- und Eisensalzen gebeizte Zeuge färbt die R. nach Art des Alizarins, jedoch in wenig lebhaften, schmutzigen Tönen, die aber dem Seifen, wie die Alizarinfarben, vollständig widerstehen. Die R. zeigt also grosse Aehnlichkeit mit dem Alizarin. Bei der Destillation über Zinkstaub giebt sie nun auch Anthracen (Eigenschaften, Schmelzp., Pikrinsäureverbindung). Die R. ist demnach $C_{14}H_8O_8$ und entsteht nach $2\,C_7H_6O_5 = C_{14}H_8O_8 + 2\,H_2O$. Sie enthält 4 O mehr als das Alizarin. Es treten also 2 Mol. Gallussäure zu R. zusammen, worüber man sich folgende Vorstellung machen kann:



2 Mol. Gallussäure — Tetraoxyanthradichinon — Hexaoxyanthrochinon

Aus beiden Formeln erklärte sich die Bildung von Oxychinon $C_6H_4O_3$ beim Schmelzen der R. mit Kali (Malin). — Reducirende Agentien geben mit R. Reductionsproducte; bis zum Alizarin konnte noch nicht gelangt werden. — Wahrscheinlich lassen sich auch andere Benzolderivate in die Anthracengruppe überführen und vielleicht ist auch auf diese Weise eine Synthese des Alizarins möglich. Auch über die Bildung der Farbstoffe in der Pflanze dürfte diese Reaction Aufschlüsse geben; vielleicht spielen die Gerbsäuren, die häufigen Begleiter der Farbstoffe, eine Rolle dabei. Vielleicht ist auch die Protokatechusäure, das Spaltungsproduct vieler Farbstoffe, ähnlicher Reactionen fähig wie die Gallussäure. *(Ber. ch. Ges. III. 694.)* — **O. Rothe** schlägt folgendes Verfahren zur *Darstellung des Tannins* vor. Es werden 8 Thle. Galläpfelpulver mit 12 Thl. Aether und 3 Thl. absol. Alkohol wiederholt 2 Tage lang digerirt, die Auszüge mit 12 Thl. Wasser destillirt, der Destillationsrückstand von einem aufschwimmenden grünen Harze abfiltrirt, im Wasserbade verdampft und der Rückstand getrocknet und zerrieben. *(Arch. Pharm. CXCII. 232.)*

Aug. Cahours und **H. Gal** geben eine Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die *Wirkung der Chloride des Platins, Palladiums und Golds auf die Phosphine und Arsine.* (vergl. *C.-Bl. 1870. 323. 451.*) Das *Trimethylphosphin* verhält sich gegen Platinchlorid wie das Triäthylphosphin; es giebt mit ihm zwei isomere Verbindungen, $P(C_2H_5)_3PtCl$, eine gelbe und eine weisse, welche dieselben Eigenschaften besitzen wie die entsprechenden

Verbindungen des Triäthylphosphins; das weisse Salz ist in Aether unlöslich und lässt sich so vollständig von dem in Aether löslichen gelben Salze trennen. Aus Alkohol krystallisirt das gelbe Salz in undurchsichtigen schwefelgelben Prismen, aus Aether in durchsichtigen bernsteingelben, und geht unter denselben Verhältnissen wie das gelbe Salz des Triäthylphosphins in die weisse Verbindung über. Gegen alkoholische Bromkalium- und Jodkaliumlösung verhält es sich gleichfalls wie das gelbe Triäthylphosphinsalz (Gef. im gelben Salz 17,56 p. c. C, 4,61 H, 16,68 Cl u. 46,35 Pt; im weissen 17,36 C u. 4,47 H; ber. 17,18 C, 4,28 H, 16,96 Cl, 46,98 Pt. Das in Wasser unlösliche gelbe Salz löst sich in Trimethylphosphin enthaltendem und die Lösung setzt beim Verdunsten eine krystallinische Verbindung ab, die dem Reiset'schen Salze zu entsprechen scheint. Eine conc. Platinchloridlösung giebt mit der Lösung dieses Products einen Niederschlag, welcher dem der Aethylverbindung ähnlich ist. Wie die Phosphine verhalten sich auch die *Arsine*; beiderlei Verbindungen sind völlig isomorph. Tröpfelt man in eine conc. wässrige, mit einem Vol. Alkohol verdünnte Platinchloridlösung unter lebhaftem Rühren *Triäthylarsin*, so tritt lebhafte Erwärmung ein, die Flüssigkeit wird zuletzt schwach bräunlich gelb und setzt beim Erkalten schwefelgelbe Krystalle ab, die nur theilweise in Aether löslich sind. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisiren aus dieser Lösung grosse, vollkommen durchsichtige, bernsteingelbe, der Triäthylphosphinverbindung in jeder Hinsicht ähnliche Krystalle; aus heissem Alkohol krystallisiren sie in undurchsichtigen schwefelgelben Krystallen. Sie haben die Zusammensetzung, $As(C_4H_5)_3PtCl$ (gef. 23,98 % C u. 5,08 H, 24,19 C u. 5,11 H, 12,15 Cl, 32,60 Pt; ber. 24,38 C, 5,01 H, 12,04 Cl u. 32,83 Pt). Der in Aether unlösliche Theil löst sich in siedendem Alkohol und krystallisirt in langen sehr blassgelben Prismen von derselben Zusammensetzung (gef. 24,42 C, 5,09 H, 12,12 Cl u. 32,48 Pt). Diese beiden Salze verhalten sich gegen alkoholische Lösungen von Bromkalium, Jodkalium und essigsaurem Kali wie die entsprechenden Phosphorverbindungen, unterscheiden sich jedoch in sofern von diesen, als die gelbe Verbindung nicht unter denselben Verhältnissen in die weisse Verbindung überzugehen scheint, wie die gelbe Phosphorverbindung. Beide Salze verbinden sich aber mit Triäthylarsin zu einer dem Reiset'schen Salze entsprechenden Verbindung $[As(C_4H_5)_3]PtCl$. Das *Palladium*chlorür verhält sich gegen Triäthylarsin wie gegen Triäthylphosphin; die entstehende Verbindung $As(C_4H_5)_3PtCl$ bildet schöne, schwach orangegelbe, sehr grosse, völlig durchsichtige, mit der Triäthylphosphinverbindung gleichfalls isomorphe Prismen. Eine alkoholische *Gold*sesquichloridlösung erwärmt und entfärbt sich mit Triäthylarsin und giebt beim freiwilligen Verdunsten ganz farblose, der Triäthylphosphinverbindung völlig ähnliche Prismen, $As(C_4H_5)_3Au_2Cl$, die aber grösser sind und lebhafteren Glanz besitzen (gef. 18,26 % C, 3,90 H, 9,09 Cl, 50,12 Au; ber. 18,12 C, 3,78 H, 8,92 Cl, 50,31 Au). Bei der Reaction muss man Erwärmung vermeiden, weil sonst ein Theil des Goldchlorids zu Metall reducirt wird und der Versuch fehlschlägt. Auch das *Triäthylstibin* scheint ähnliche Verbindungen zu geben. *(C. r. LXXI. 208.)* — **N. Lubavin**, Schiel's Chloralursäure. *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VIII. 80; C.-Bl. 1870. 262.)* — **P. Griess** berichtet über *Benzkreatin*. Die vom Vf. *(C.-Bl. 1868. 841.)* beschriebene Basis, $\text{Є}_{16}H_{18}N_4\Theta_6$, hat nicht diese Zusammensetzung, sondern $\text{Є}_8H_9N_3\Theta_2$, und entsteht aus dem Amidobenzoësäurecyanid nach $\text{Є}_9H_7N_3\Theta_2 + H_2\Theta = \text{Є}_8H_9N_3\Theta_2 + \text{Є}\Theta$. Vf. nennt sie Benzkreatin, da sie zur Amidobenzoësäure in demselben Verhältnisse steht, wie das Kreatin zum Sarkosin und sie sich auch sonst dem Kreatin ähnlich verhält. Beim Kochen mit Barythydrat giebt sie Amidobenzoësäure, Harnstoff, Ammoniak und Uramidobenzoësäure, wie das Kreatin Sarkosin, Harnstoff, Methylhydantoin und Ammoniak. Die Säure, welche Neubauer neben dem Methylhydantoin aus Kreatin erhielt, hält Vf. auf Grund dieser Analogie für Methylhydantoinsäure (Uramidopropionsäure). *(Ber. ch. Ges. III. 703; vergl. C.-Bl. 1869. 871.)* — Nach **M. Ballo** lässt sich bei der *Darstellung von Naphtylamin* durch Reduction von Nitronaphtalin durch Eisen und Essigsäure, die beste im Grossen anwendbare Methode, das Reductionsproduct aus der mit Kali oder Natron schwach übersättigten Flüssigkeit leicht mit Wasserdämpfen überdestilliren. Aus dem milchig trüben Destillate scheidet sich das Naphtylamin krystallinisch aus. Da das Naphtylamin bei 50° schmilzt, so scheidet es sich um so leichter in schwer erstarrenden Oeltropfen ab, je mehr sich die Temperatur des Destillats 50° nähert; manchmal destillirt das N. schwierig und unvollständig über, wenn die Reduction bei zu hoher Temperatur vorgenommen oder das Reductionsproduct vor dem Destilliren mit Wasserdämpfen einer theilweisen Destillation über freiem Feuer unterworfen war; man soll deshalb mässig verdünnte Essigsäure zur Reduction verwenden. Da sich das N. in Wasser löst (ungefähr 0,167 Grm. in 100 C.-C. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, so soll man das Wasser, aus welchem sich das N. abgeschieden hat, zur Bildung der Dämpfe verwenden, mit welchen N. abdestillirt wird. *(Ber. ch. Ges. III. 673.)* — **Ballo** fügt seinen Angaben *(C.-Bl. 1870. 260.)* über die *Bildung von Farbstoffen aus Rosanilinsalzen und Bromnaphtalin oder Naphtylamin* hinzu, dass das salzsaure Rosanilin unter den Verhältnissen (in offenen Gefässen), unter welchen das essigsaure Rosanilin mit Bromnaphtalin sehr leicht das Violett giebt, es nicht liefert; das Bromnaphtalin destillirt in dem unveränderten Rosanilinsalze ab; auch die Gegenwart von Alkohol befördert die Reaction nicht wesentlich und mit Naphtylamin erhält man keine

besseren Resultate. Erhitzt man Bromnaphtalin mit dem Rosanilinsalze u. etwas Alkohol in geschlossenen Röhren über 300°, so wird die Lösung braun; nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibt eine braune harzige Masse, die sich in Alkohol gelbbraun löst; aus dieser Lösung kann die neue Basis durch ein Alkali u. Wasser ausgeschieden werden. *(Ber. ch. Ges. III. 676.)*

***Berthelot**, Ueber die verschiedenen Zustände des Kohlenstoffs. *(Ann. chim. phys.* [4] *XIX. 392.)* — ***R. Schneider**, neue Schwefelsalze: Kupferplatin-Sulphoplatinat, Bleiplatin-Sulphoplatinat, Quecksilberplatin-Sulphoplatinat und Quecksilberchlorid, Schwefelkalium-Schwefelthallium. *(Poggend. Ann. CXXXIX. 661;* vergl. *C.-Bl. 1870. 102.)* — **Rammelsberg**, Stellung des Thalliums in der Reihe der Elemente. *(Berl. Monatsber. 1870. 237;* vgl. *C.-Bl. 1870. 295.)* — **H. R. Roscoe**, Ueber Vanadin. *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. VIII. 95; C.-Bl. 1870. 404.)* — **P. Guyot** benutzte eine durch Nicklès bekannte Reaction zur *volumetrischen Bestimmung der löslichen Fluorüre.* Nach N. giebt Fluorkalium mit Eisenchlorid einen weissen Niederschlag, $Fe_2Fl_3,2KFl$. Der Vf. stellte eine titrirte Lösung von Eisenchlorid und eine andere von Fluorkalium her, versetzte eine abgemessene Menge der letzteren mit einigen Tropfen bernsteinsaurem Ammoniak und liess die Eisenlösung bis zur Braunfärbung der Flüssigkeit aus der Burette zufliessen. Als Indicator hat er sich an Stelle des bernsteinsauren Ammoniaks auch des Rhodankaliums, des gelben Blutlaugensalzes und des Tannins bedient; allein mit diesen lässt sich der Sättigungspunkt schwerer auffinden, weil schon vorher mehr oder weniger sichtbare Färbungen auftreten. Das bernsteinsaure Ammoniak giebt erst wenn alles Fluor gefällt ist, einen braunen Niederschlag. *(C. r. LXXI. 274.)* — **N. v. Kokscharow** hat zahlreiche Messungen an *Chondrodit*krystallen aus Finnland angestellt, diese erwiesen sie als rhombisch (nicht monoklinoedrisch); deutliche Spaltbarkeit nach oP. Darnach wird der Chondrodit vollkommen mit dem Humit vereinigt. *(Bull. Pétersb. XV. 205).* — Auch hat **Kokscharow** einen Greenockitkrystall gemessen. *(a. a. O. 219.)* — **Flajolot** hat in der Provinz Constantine (Algier) *krystallisirte Verbindungen von Bleioxyd mit Antimonoxyd und von Bleioxyd mit Antimonsäure* aufgefunden; sie kommen in einem Galmeilager in der Nachbarschaft der Therme Hamman-Nbaïl-Nador vor. Die Verbindung $Sb_2O_3 2PbO$, *Nadorit*, bildet sehr flache tafelförmige, an den vier Seiten meiselartig zugespitzte Krystalle, Dichte 7,02, rauchbraun, durchscheinend, Bruch mit Harzglanz, Härte ähnlich der des Kalkspaths, Strich grau; entwickeln in einem offnen Gefässe weisse Dämpfe von Antimonoxyd, lassen sich aber in einem bedeckten Gefässe bis zum Erweichen des Glases ohne Zersetzung erhitzen. Beim Erhitzen wurden sie orangegelb, beim Erkalten hell citronengelb. Selbst verdünnte Salzsäure löst sie sehr leicht, bei ungenügender Menge des Lösungsmittels unter Rückstand von Chlorblei, aus dieser Lösung fällt Wasser weisses Antimonchlorid. Mit conc. Salpetersäure entwickelt die Substanz Untersalpetersäure, es geht salpetersaures Blei in Lösung und zurückbleibt Antimonsäure; die Zersetzung ist aber nicht vollständig. Ein Gemisch von verdünnter Salzsäure und Weinsäure löst die Substanz langsamer, aber vollständig. Gef. 44,0 p. C. Antimonoxyd und 56,0 Bleioxyd. — Wo die Krystalle der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt waren, hatten sie sich ohne Aenderung ihrer Gestalt in $Sb_2O_5.PbO + CO_2PbO + 2HO$ verwandelt. Citronengelb, undurchsichtig, dem Gelbbleierz ähnlich; bildet auch durchsichtige, schöngelbe Nadeln. Giebt bei Rothgluth Wasser u. Kohlensäure ab und wird dunkelbraun, beim Erkalten schön orangegelb. Salzsäure greift sie selbst in der Wärme schwer an, und treibt die Kohlensäure nur langsam aus; Wasser fällt aus der Lösung Antimonsäure (gef. 4,80 Antimonoxyd, 35,50 Antimonsäure, 4,20 Kohlensäure, 51,50 Bleioxyd, 4,00 Wasser; das Antimonoxyd rührt noch von einem Reste der ursprünglichen Verbindung her). — Ausserdem findet sich daselbst eine amorphe, dem wasserhaltigen Thon ähnliche Substanz, die sich in Salzsäure nicht löst und so leicht isolirt werden konnte. Nach dem Trocknen bei 100° gef. 63,50 Antimonsäure, 31,40 Eisenoxyd und 5,10 Wasser = $Sb_2O_5.Fe_2O_3 + \frac{1}{2}HO$. *(C. r. LXXI. 237.)* — **O. Popp** hat, wie schon C. Schmidt, *schwefelsaure Ammon-Magnesia*, $NH_4O,SO_3 + MgO,SO_3 + 6HO$, *in den Lagunen von Toskana* aufgefunden. Die Menge des Salzes steht in umgekehrtem Verhältnisse zu der der Borsäure und scheidet sich entweder beim Abdampfen der Lagunenwässer, oder in den Krystallisirpfannen ab oder bleibt in der Mutterlauge. Die Krystalle besitzen monoklinen Habitus. Ein Th. der Magnesia kann durch Eisenoxydul, Manganoxydul und Kalk vertreten sein. Vf. nennt diese Doppelsalze, deren Typus das genannte ist, *Cerbolite. (Ann. Ch. Pharm., Suppl. VIII. 1.)* — **O. Popp** schliesst sich in Bezug auf die Theorien über *die Bildungsweise der Borsäure in den Fumarolen Toskanas* der von Ste-Claire Deville und Wöhler an, nach welchen die Borsäure ihren Ursprung aus Stickstoffbor nimmt, da dieser bei schwachem Glühen durch Wasserdampf in Borsäure und Ammoniak zerlegt wird; wahrscheinlich ist Vf. dabei die Mitwirkung von schwefliger und Schwefelsäure, die neben Schwefel durch eine Art Röstung von Schwefelkies oder schwefelkieshaltigem Stein- oder Braunkohlen entstehen könnten; hinzutretender Sauerstoff der Atmosphäre würde die schweflige Säure in Schwefelsäure überführen, die Schwefelsäure würde zersetzend auf Carbonate einwirken und Gyps und schwefelsaure Magnesia bilden; auch freie Borsäure sowie borsaures Ammon könnte zur Entwicklung von Kohlensäure beitragen. Der Schwefeldampf könnte mit Kalk und Dolomit Sulphide und unterschwefligsaure Salze geben, die

sich in Schwefelwasserstoff, Schwefel u. Schwefelsäure zersetzen würden. Für diese Theorie spricht das Auftreten von Kohlensäure, Stickstoff, Grubengas, Wasserstoff (Deville und Leblanc), Schwefelwasserstoff, Schwefel und Schwefelsäure in den Lagunen; Vf. hat auch die metamorphische Bildung von Gyps aus Kalkspath nachgewiesen, ferner Petroleum. Die in der Natur vorkommenden Borate wären demnach secundäre Zersetzungsproducte der Borsäure und des borsauren Ammons, und nicht die Quelle der Borsäure. Hierfür lassen sich folgende Beobachtungen geltend machen. Borsäure zersetzt den kohlensauren Kalk bei Siedehitze zu $CaO,2BoO_3 + 8HO$, das bei 75—80° 4 HO, bei 100° noch 1 HO verliert. Ueberschüssige Borsäure bildet mit Magnesiacarbonat oder Magnesiahydrat saures Borat von der Zusammensetzung des sauren borsauren Kalks; beim Neutralisiren der Borsäure mit Magnesia entsteht daneben basisches Salz. Borsaures Ammon zersetzt sich mit Gyps zu borsaurem Kalk und schwefelsaurem Ammon, am leichtesten und vollständigsten bei 150—160° im geschlossenen Rohre. Kohlensäure wirkt auf sauren borsauren Kalk nicht ein, auf neutralen borsauren Kalk nicht in der Kälte, fällt aber aus diesem die Hälfte des Kalks schon bei 35—40°, auch bei Siedehitze. In gleicher Weise verhält sich die Kohlensäure gegen die Magnesiaborate, nur dass das Carbonat bei Siedehitze vom sauren Borat wieder zersetzt wird. Borate von Alkalien, Ammon und selbst von Kalk geben mit Magnesiumsalzen Magnesiumborat, namentlich leicht bei 160—180°; aus Ammonborat und Magnesiumsulphat erhielt Vf. ein basisches Borat, das nicht nur in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich war, sondern auch durch conc. Salzsäure und Schwefelsäure nicht zersetzt wurde. Bechi hat saures Calciumborat, $CaO\,2BoO_3 + 4aq$, in einem alten Lagunenkrater nachgewiesen. *(A. a. O. 5.)* — **Ralph Tate** und **J. S. Holden,** Ueber die den Basalt im Norden-Irlands begleitenden Eisenmineralien. *(L'Inst. XXXVIII. 160.)* — **P. Burckhard** analysirte einen *Broncering* aus einem „heidnischen" Grabe von Tirschneck bei Camburg und fand in demselben 74,58 p. c. Cu, 25,03 Sn u. 0,35 Fe, also auf 1 Thl. Zinn fast genau 3 Th. Kupfer. *(Jen. Ztschr. V.; Arch. Pharm. CXCII. 161.)* — **Garrigon,** Untersuchung eines in der Quelle Bayen (Luchon) metamorphosirten Cämentes. *(C. r. LXXI. 287.)*

Th. Peckolt hat die *Rinde der Agoniada* (Plumeria lancifolia β major Müll. Arg.) in Rio de Janeiro untersucht, und in derselben neben Bitterstoff, Gerbsäure, Harzen u. s. w. eine eigenthümliche Substanz, *Agoniadin*, aufgefunden. Um es darzustellen, wird die Rinde mit warmem Weingeiste ausgezogen, der Destillationsrückstand mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat entbleit, zum dünnen Syrup eingedampft und die sich ausscheidenden Krystalle aus Aetherweingeist unter Zusatz von Kohle krystallisirt Die Substanz krystallisirt aus verdünnten Lösungen in sternförmig vereinigten seideglänzenden Nadeln, aus concentrirten in Warzen, ist geruchlos, schmeckt sehr bitter, löst sich nur sehr wenig in Aether, leicht in Aetherweingeist, wenig in Schwefelkohlenstoff und in Alkohol in der Kälte, leichter in der Wärme, in kaltem Wasser nur sehr wenig, viel leichter in heissem; aus der heissen wässrigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in weissen Flocken ab. In Chloroform und Petroleumäther löst es sich nicht. In warmer Kalilauge löst es sich unter Bräunung, in Ammoniak schwer in der Kälte und die Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine durchscheinende amorphe Masse. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist goldgelb, wird aber nach einiger Zeit grünlich, auf Zusatz von rauchender Salpetersäure dunkelgelb und scheidet dann gelbe krystallinische Flocken ab. Rauchende Salpetersäure löst das A. mit dunkelgelber Farbe, Wasser scheidet eine gelbe harzige Substanz ab. Salpetersäure giebt eine goldgelbe Lösung, welche beim Verdunsten einen chromgelben Rückstand löst, aus welchem Wasser eine gelbe Substanz aufnimmt, während farblose Nadeln zurückbleiben. Salzsäure giebt eine farblose Lösung, die sich beim Verdunsten färbt, aber farblose Krystalle giebt. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich nur beim Erwärmen; die Lösung färbt sich beim Kochen und giebt dann Zuckerreaction; beim Verdunsten bleiben Krystallwarzen (unverändertes A.?). Die wässrige Lösung giebt keine Reaction mit Platinchlorid, Paladiumchlorid, Kaliumquecksilberchlorid, Sublimat, chromsaurem Kali, salpetersaurem Silber und Aetzkali; dagegen gab Tannin oder Eisenchlorid nach einiger Zeit Niederschläge. Sublimiren lässt sich die Substanz nicht. Nach Geuther ist das A. ein farbloser Bitterstoff von der Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_{12}$ (gef. 52,4 p. c. C u. 6,0 H, ber. 52,2 C u. 6,1 H), in der Zusammensetzung also dem Arbutin, $C_{24}H_{16}O_{14}$ (mit 52,9 p. c. C u. 5,9 H), ähnlich. Während aber das Arbutin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Hydrochinon zerfällt, giebt das Agoniaidin Zucker und einen braunen amorphen Körper. Das Agoniadin schmilzt bei 155° (Arbutin bei 170°); das Agoniadin krystallisirt aus Wasser und aus Alkohol wasserfrei (das Arbutin aus Wasser mit 1 HO). *(Arch. Pharm., CXCII. 34.)* — ***H. Ludwig,** Ueber das Rhinanthin. *(Arch. Pharm. CXCII. 199.)* — **F. Dreykorn** und **E. Reichardt,** Ueber den Erlenfarbstoff. *(Arch. Pharm. CXCII. 215; C.-Bl. 1870. 182.)* — **A. Batalin** hat Versuche über die *Wirkung des Lichts auf das Gewebe mono- und dikotyledoner Pflanzen*, wonach das Licht keinen Einfluss auf die Theilung der Epidermiszellen (Lepidium sativum) hat, zerstreutes Licht dagegen die Zelltheilung des Rindenparenchyms (Lep. sat.) beschleunigt; starkes Licht (directes Sonnenlicht) wirkt aber, ebenso wie die Dunkelheit, nachtheilig auf diese Theilung. Auch begünstigt das Licht die Vermehrung

der Holzelemente (Cannabis sativa, Zea Mays), ebenso die Neubildung der Fibrovasalstränge in den Monokotylodenen (Triticum vulg., Zea Mays). Die Abwesenheit des Lichts bedingt eine schwache Verdickung der Collenchymzellen (Solanum tub.). Auf die Verdickung der Bast- u. Holzzellen (Solanum, Zea) übt das Licht keinen Einfluss. *(Bull. Pétersbourg. XV. 21.)* — **F. Nobbe,** Beschreibung eines Keimapparates. *(Landw. Versuchsstat. XII. 468.)* — **Schubert,** Die Untersuchung des *Weines* auf Gallisirung (durch Bestimmung des Extractgehalts) und die Bestimmung des Krümelzuckers im Allgemeinen. *(N. Jahrb. Pharm., XXXIII. 129.)* — Nach **W. Procter** enthielt reines *amerikanisches Opium* 15,75 p. c. Morphin, 2,00 Narcotin (unrein), 5,25 Mekonsäure, 11,00 Kautschuck, Fett, Harz, 22,00 in Benzol unlösliche (mit 0,5 Asche), 38,50 in Wasser lösliche Substanz (ausser den genannten), 5,0° Wasser (Summa 99,50). *(Arch. Pharm. CXCII. 237.)*. — **E. Schwabe** erhielt aus *Jalappen*knollen $7\frac{3}{4}$—14 p. c. Harz. *(Arch. Pharm. CXCII. 161.)* Aus 67,5 Grm. besten Smyrnaer *Opium* gewann **Schwabe** 30,36 Grm. Extract, aus 120 Grm. einer anderen Sorte 45 u. 65 Grm. Aus 240 Grm. *Aloë soccotrina* erhielt Schwabe 75 u 30 Grm. Extract, aus A. Hepatica 50 p. c., aus 750 Grm. A. capensis (lucida) 125 Grm. Extract. *(a. a. O. 241.)* — **Schwabe** *prüft* den *Balsamum peruv. Nigr.* in der Weise, dass er 1 Grm. mit 5 Tropfen Schwefelsäure zusammenreibt, wodurch der reine Balsam in eine knetbare graubraune Masse verwandelt wird. *(A. a. O. 242.)* — **R. F. Fristedt,** Zur Naturgeschichte der *Spongia marina*. *(N. Jahrb. Pharm. XXXIII. 139.)* — ***G. Kühn** und **M. Fleischer,** Ueber den Einfluss wechselnder Ernährung auf die Milchproduction etc. *(Landw. Vrsuchsst. XII. 405.)* — ***W. Henneberg, E. Schulze, M. Märcker** und **L. Busse,** Stoffwechsel des volljährigen Schafs bei Beharrungsfutter. *(a. a. O. 461.)* — **Dobroslavin** hat das ätherische Extract vom getrockneten *Chylus* der Kuh untersucht. Kalter Aether löste dasselbe zum Theil und beim Verdunsten der Lösung hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, augenscheinlich nichts Anderes als Oleïn. Der in kaltem Aether unlösliche Theil löste sich in lauwarmem Aether und siedendem Alkohol von 95 p. c. Hieraus schieden sich Flocken und mitunter auch bei nicht zu grosser Concentration der Flüssigkeit weisse Körner ab, welche 5 oder 6 Mal aus warmem Aether und schliesslich aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, in mikroskopischen zu Warzen gruppirten Nadeln erhalten wurden. Schmelzpunkt constant 40°. Zusammensetzung $(\Theta_{18}H_{35}\Theta)_3 . \Theta_3H_5 \} \Theta_2NH_2$ (gef. 75,19 Θ u. 12,65 H, 75,36 Θ u. 12,36 H, 2,09, 1,61, 2,77 N; ber. 75,13 Θ, 12,36 H, 2,24 N). Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entwickelte sich Ammoniak und aus dem Kalisalze liess sich *Stearinsäure* abscheiden (gef. 75,98 Θ, 12,93 N; ber. 76,05 Θ, 12,68 H); da der Schmelzpunkt indess bei 60,5 und der Erstarrungspunkt bei 56,5 lag, so glaubt Verf., dass ein Gemenge von 3 Stearinsäure und 3 Palmitinsäure vorlag, welches nach Heintz bei 60,3° schmilzt und bei 56,5° erstarrt. In der Mutterlauge von der Verseifung fand sich Glycerin. *(C. r. LXXI. 278.)* — **A. Sanson** macht eine Angabe über den Einfluss des künstlich *beschleunigten Wachsthums der Knochen auf ihre Dichtigkeit.* Bei solchen (mit Körnern gefütterten) Thieren verwachsen die Epiphysen schneller und bilden sich die permanenten Zähne früher; ihre Konchen sind kleiner, aber dichter. Bei einem derartig gezogenen Merinobock war die Diaphyse des Oberschenkelknochens 130 Mmtr. lang, der ganze Knochen wog 93,95 Grm., hatte ein Volum von 70 C.-C. und eine Dichte von 1,342, während die entsprechenden Zahlen bei einem gewöhnlichen Merinobock gleichen Alters (15 Monate) waren 160 Mmtr., 99,40 Grm., 78 C.-C., 1,274 Dichte. *(C. r. LXXI. 229.)* — **R. Herold** giebt *zur Physiologie der Nerven* an, dass sich ein in alkalischer Pyrogallussäure liegender Froschnerv bräunt, wenn ein Inductionsstrom durch ihn geht, und meint, dass diese Bräunung durch Entwickelung von Sauerstoff vom Nerven zu Stande kommt. *(N. Jahrb. Pharm. XXXIII.)* — **Rabuteau** und **Constant** haben Untersuchungen angestellt über die *Wirkung der Alkalien auf den thierischen Organismus.* Es wurde bei möglichst gleicher Kost täglich 5—10 Tage lang 5—6 Grm. doppeltkohlensaures Kali oder Natron genommen und während dieser Zeit sowie 5 Tage vorher und nachher der Harnstoff bestimmt, wobei während der Medication 20—23 p. c. Harnstoff weniger gefunden wurde. Dabei nahm Pulsfrequenz und Temperatur ab, der Appetit verminderte sich, so dass man sich manchmal zum Essen zwingen musste, es stellte sich eine allgemeine Schwäche und beträchtliche Anämie ein; diese Abnahme der rothen Blutkörperchen haben Vff. übrigens auch an Thieren nachgewiesen. *(C. r. LXXI. 231.)* — **P. Balestra** betrachtet als *Sumpfmiasma* die 0,001 Mmtr. breiten Sporen einer Alge, welche sich in Intermittensgegenden (Rom) zur Zeit der Fieber lebhaft entwickelt und deren Sporen auch in der Luft angetroffen werden. Verf. hat während dieser Untersuchungen zweimal an Wechselfieber gelitten. *(C. r. LXXI. 235.)* — **Alex. Müller** schlägt als *neue Methode der Genusswasseranalyse* vor, das Wasser, womöglich mit der Bunsen'schen Pumpe, zu concentriren, den Rückstand der Dialyse zu unterwerfen und mit der verbleibenden colloidalen Substanz einen „mikroskopischen Fäulnissversuch" anzustellen. Zur quantitativen Bestimmung der organischen Substanz soll man das Wasser nach Zusatz von überschüssigem Alkalicarbonat zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit heissem Wasser digeriren, das Filtrat mit einer Mineralsäure genau neutralisiren, zur Trockne verdunsten, den Rückstand bei 115—120° trocknen,

dann zuerst für sich u. darauf, zur Entfernung der Salpetersäure, mit Kaliumdichromat glühen. *(Ber. ch. Ges. III. 689.)*

A. Reichenecker, Aufbereitung der geschwefelten Golderze in den Rocky Mountains im Colorado Territory der verein. Staaten (Fortsetzung); *(vgl. C.-Bl. 1870. 471. B.- u. Hüttenm. Z. XXIX. 253.)* — ***Jacobsen**, Verarbeitung des Steinkohlentheers mittels Schwefelkohlenstoffs. *(Chem. techn. Rep. 1869. II. 107.)* — **G. v. Helmersen**, Ueber die Braunkohlenlager bei Smela im Gouvernement Kijew und bei Jelisawetgrad im Gouvernement Cherson. *(Bull. Pétersb. XV. 115.)* — ***Scheurer-Kestner**, Die gasförmigen Verbrennungsproducte der Steinkohle. *(Ann. chim. phys. [4.] XX. 66.)* — **H. Böhnke-Reich**, die Rübenzuckerfabrication in landwirthschaftlicher, chemisch-technischer und statistischer Hinsicht. *(Preuss. Staatsanzeiger; Arch. Pharm. CXCII. 108.)* — **Durand** beschreibt ein *Tassenfilter* zur Klärung trüben Wassers. Es hat die Grösse einer Tasse, besteht aus undurchdringlicher Leinwand und trägt einen umgekehrten Trichter aus dichtem Flanell, durch den man das Wasser mit dem Mund ansaugen kann. *(C. r. CXXI. 240.)* — Die Dampfturbinen (mit Rührwerk) von **F. Gruner** in Frankfurt a. M. *(N. Jahrb. Pharm. XXXIII. 145.)* — **Werner-Ertel**, Gelatinae medicatae und Chloralpastillen. *(N. Jahrb. Pharm. XXXIII. 146.)*

Ueber die Einwirkung von Chromsäurechlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe;

von

E. Carstanjen.

Als Entdecker des Chromsäurechlorids wird gewöhnlich Berzelius angenommen, der im März 1826 der schwedischen Akademie der Wissenschaften eine Untersuchung über diesen Körper vorlegte, denselben aber für eine höhere Chlorungsstufe des Chrom und für sauerstofffrei hielt; doch scheint schon Thomson ein Jahr früher den fraglichen Körper dargestellt und überdiess als sauerstoffhaltig erkannt zu haben. Deshalb ist es unrichtig, wenn in grösseren chemischen Lehrbüchern H. Rose als Derjenige bezeichnet wird, welcher zuerst (1831) Sauerstoff im Chromsäurechlorid nachgewiesen hat. — Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel CrO_2Cl_2, welche mit der Dampfdichte genügend übereinstimmt. Letztere wurde bestimmt von Walther = 5,9 (bei 143,7°), Dumas = 5,69 (bei 147°) und 5,35 (bei 127°) und vom Vf. = 5,39; die Formel verlangt 5,48, während die früher angenommene Formel, $CrCl_3 + 2\,CrO_3$, 8,007 verlangen würde.

Die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf organische Verbindungen ist im Allgemeinen äusserst heftig und wird dadurch interessant, dass sie zugleich eine oxydirende und chlorirende sein kann. Um die Heftigkeit der Reaction zu mässigen, vermischt der Vf. den Körper mit Eisessig, auf welchen bei gewöhnlicher Temperatur und selbst beim Siedepunkt des Eisessigs (119°) noch keine Einwirkung stattfindet. Erst über 150° tritt eine Reaction ein, welche der Vf. noch genauer zu studiren beabsichtigt.

Das Chromsäurechlorid ist eine prächtig purpurrothe Flüssigkeit von 117,6 Siedep. (bei 753 Mm.) und lässt sich in völlig reinem Zustande in Flaschen mit eingeriebenen Glasstöpseln Monate lang unverändert aufbewahren.

I. *Einwirkung auf Benzol, Naphtalin und Anthracen.* — Die Einwirkung auf diese Kohlenwasserstoffe erfolgt in fast gleicher Weise, indem in allen Fällen gechlorte Chinone auftreten, und zwar wirken jedesmal 4 Mol. Chromsäurechlorid ein

$$4\,CrO_2Cl + C_6H_6 = C_6HCl_3O_2 + 2\,Cr_2O_3 + 5\,HCl$$

Benzol — Trichlorchinon

$$4\,CrO_2Cl + C_{10}H_8 = C_{10}H_4Cl_2O_2 + 2\,Cr_2O_3 + 4\,HCl + 2\,Cl$$

Naphtalin — Dichlornaphtochinon

$$4\,CrO_2Cl_2 + C_{14}H_{10} = C_{14}H_6Cl_2O_2 + 2\,Cr_2O_3 + 4\,HCl + 2\,Cl$$

Anthracen — Dichloranthrachinon.

1. *Benzol* erhitzt sich mit einer Lösung von Chromsäurechlorid in Eisessig bald zum lebhaften Sieden, weshalb man nur allmälig und nur kleine Mengen der Lösung einwirken lassen darf. Man

versetzt mit Wasser, trennt die aufschwimmende prächtig goldgelbe Schicht, destillirt aus derselben das überschüssige Benzol ab und reinigt den krystallinisch erstarrenden Rückstand durch Abwaschen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol; schön gelbe Krystallblättchen (gef. 33,9 Ɵ u. 0,6 H, 33,7 Ɵ, 50,7, 50,5 und 49,7 Cl; ber. für $\mathrm{C_6HCl_3O_2}$: 34,0 Ɵ, 0,5 H, 50,4 Cl). Durch Reduction mittels schwefliger Säure (nach Gräbe) erhielt man weisse Krystalle von Trichlorhydrochinon, richtig bei 134° schmelzend. *(Journ. pr. Chem. CVII. 331.)*

2. *Naphtalin* wird von der Chromsäurechloridlösung äusserst stürmisch angegriffen, beim Behandeln des Productes mit Wasser scheidet sich aus der dunkelgrünen Lösung ein reichlicher, schwefelgelber, käsiger Niederschlag ab, welcher sich in kaltem Alkohol zum Theil löste (wahrscheinlich verschiedene gechlorte Naphtaline), zum Theil als schönes gelbes, entschieden krystallinisches Pulver zurück blieb; dieses ist in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich und giebt aus heissem umkrystallisirt prachtvolle gelbe Nadeln von Dichlornaphtochinon (gef. 52,7 Ɵ u. 1,8 H; 52,5 Ɵ u. 2,03 H, 31,2 u. 31,4 Cl; ber. für $\mathrm{C_{10}H_4Cl_2O_2}$: 52,8 Ɵ, 1,78 H u. 31,3 Cl). Dieser Körper von Laurent durch Oxydation von $\mathrm{C_{10}H_8Cl_4}$ mittels Salpetersäure *(„Oxyde de chloroxénaphtose")*, und später von de Pouilly auf ähnliche Weise („Chloroxynaphtalinchlorür") erhalten, wurde von Gräbe als ein gechlortes Chinon charakterisirt. Er löst sich in Alkalien und giebt damit *Chloroxynaphtalinsäure*, $\mathrm{C_{10}H_5ClO_3}$, welche sich durch Säuren im freien Zustande daraus abscheiden lässt. Diese entspricht der Chloranilsäure aus Tetrachlorchinon

$\mathrm{C_6Cl_4O_2}$	giebt	$\mathrm{C_6Cl_2O_2(HO)_2}$;	$\mathrm{C_{10}H_4Cl_2O_2}$	giebt	$\mathrm{C_{10}H_4ClO_2(HO)}$
Tetrachlorchinon		Chloranilsäure.	Dichlornaphtochinon		Chloroxynaphtalinsäure

Die Analyse der Chloroxynaphtalinsäure ergab 16,8 Cl (ber. 17,0 Cl); das Kalisalz derselben giebt beim Erhitzen ein Sublimat von Phtalsäureanhydrid:

$$\mathrm{C_{10}H_4Cl(OK)O_2 = C_8H_4O_3 + KCl + C_2}.$$

3. *Anthracen.* Die Einwirkung ist bei Weitem weniger heftig als auf Benzol und Naphtalin; sie ist deshalb durch Erwärmen einzuleiten. Aus dem Producte scheiden sich auf Zusatz von Wasser hellgelbe flockige Massen aus, welche zuerst mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und dann, da sie sich aus Lösungsmitteln schwer umkrystallisiren lassen, durch Sublimation gereinigt wurden Das Sublimat bestand aus kleinen, weissgelben, zartwolligen Krystallen und aus langen gelben Nadeln. Diese waren chlorfrei und erwiesen sich als *Oxanthracen*, $\mathrm{C_{14}H_8O_2}$ (gef. 80,51 Ɵ u. 4,06 H; ber. 80,8 Ɵ u. 3,84 H); jene konnten nicht in für die Analyse genügend gereinigtem Zustande erhalten werden; sie waren chlorhaltig, also wahrscheinlich ein Gemenge verschiedenfach gechlorter Anthrachinone. Durch Erhitzen derselben mit Kalihydrat und einigen Tropfen concentrirter Kalilauge auf 260—270° erhielt der Vf. eine prachtvolle purpurviolette Flüssigkeit, aus welcher verdünnte Schwefel- oder Salzsäure braunrothe Flocken abschied. Diese wurden als Alizarin erkannt, woraus folgt, dass unter jenen Krystallen Dichloranthrachinon enthalten war, das sich dann bei der Behandlung mit Kali in Dioxyanthrachinon verwandelte (Gräbe). — Die Reaction des Chromsäurechlorids auf Anthracen ist hiernach nicht so glatt, wie die früheren. Vielleicht finden hier die beiden Wirkungen des Reagens (die chlorirende und die oxydirende) nicht gleichzeitig statt. Vf. neigt der Ansicht zu, dass das Chromsäurechlorid zuerst in $\mathrm{Cl_2}$ und $\mathrm{CrO_2}$ übergeht, welch letzteres sich zunächst in Essigsäure (mit gelbbrauner Farbe) löst und dann erst in der Hitze unter Reduction zu $\mathrm{Cr_2O_3}$ seine oxydirenden Wirkungen äussert. Es könnte dann zuerst aus dem Anthracen zweifach und zum Theil auch vierfach gechlortes Anthracen entstehen, von dem jenes bei der Oxydation (ähnlich wie Dibromanthracen, Gräbe und Liebermann C.-Bl. 1870, 460) chlorfreies Anthrachinon liefert, während dieses Dichloranthrachinon oder ähnliche Derivate geben würde.

II. *Einwirkung auf Toluol, Xylol und Mesytilen.* — Auf die Homologen des Benzols mit Seitenketten verläuft die Reaction des Chromsäurechlorids ganz anders. Es entstehen nämlich aus dem Toluol: *Benzoësäure*, aus des Xyol: gewöhnliche *Toluylsäure* und aus dem Mesytilen: *Mesytilensäure.*

1. *Toluol*, in dem gleichen Volumen Eisessig gelöst und vorsichtig mit Chromsäurechloridlösung versetzt, erwärmt sich stark. Das Product wurde mit Wasser gewaschen, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung eingedunstet. Der Rückstand völlig gereinigt erwies sich als Benzoësäure (gef. 70,2 Ɵ u. 5,7 H; 68,9 Ɵ u. 5,5 H; ber. 68,8 Ɵ u. 4,9 H).

2. *Xylol* aus Steinkohlentheer bei 137—140° siedend, wird heftig von der Chromsäurechloridlösung in Eisessig angegriffen. Das Product in Wasser gegossen gab eine grüne Lösung, die mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein gelbes starkriechendes Oel, welches nach einiger Zeit zu weichen, undeutlichen Krystallen erstarrte. Diese lösten sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser auf und gaben beim Erkalten schöne, weisse, glänzende Nadeln, welche sich, vollständig gereinigt, als gewöhnliche Toluylsäure erwiesen (gef. 70,3 Ɵ u. 6,24H, 70,59 Ɵ u. 6,6 H; ber. 70,5 Ɵ u. 5,9 H). Ein anderes Oxydationsproduct hat nicht aufgefunden werden können, wonach die vorläufige Mittheilung (welche der Vf. früher über diesen Gegenstand machte *(C.-Bl. 1870. 2.)* und nach welcher auch Terephtalsäure entstehen sollte, zu berichtigen ist *(vergl. C.-Bl. 1870. 179.)*

3. *Mesytilen*, welches, wie bekannt, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton entsteht

nach der Gleichung $3.(CH_3)_2\}CO = C_6H_3\{(CH_3)_3 + 3H_2O$ und sich in allen seinen Reactionen vollständig wie ein sogenannter aromatischer Kohlenwasserstoff (wie Trimethylbenzol) verhält, ist in Eisessig vollkommen unlöslich; demnach wirkt Chromsäurechlorid mit fast explosionsartiger Heftigkeit darauf ein, und man muss nur ganz kleine Tropfen desselben, am besten durch ein Capillarröhrchen, einwirken lassen. Das Product giebt mit Wasser eine grüne Lösung, welche mit Aether ausgeschüttelt wurde. Diese hinterliess beim Verdunsten eine grünlichgelb gefärbte weisse Krystallmasse, die mit campherartig stechendem Geruche im Wasserbade schmilzt. Der Vf. konnte diese Substanz nicht vollständig rein erhalten; sie erwies sich als chlorfrei. In verdünnter kochender Natronlauge löst sie sich vollständig; Salzsäure fällt aus der Lösung haarfeine Nadeln von Mesytilensäure, $C_6H_3\{(CH_3)_2COOH$ (gef. 72,2 C u. 6,8 H; 72,3 C u. 6,7 H; ber. 72,0 C u. 6,6 H). Die Salze derselben stimmten in ihren physikalischen Eigenschaften mit den von Fittig durch Oxydation des Mesytilens mit Salpetersäure erhaltenen überein.

Die drei zuletzt beschriebenen Reactionen sind hiernach unter einander vollkommen analog. Das Chlor tritt nicht wie bei den erst erwähnten in die organische Verbindung ein, sondern bleibt zum Theil an Chrom gebunden, zum Theil entwickelt es sich als Salzsäure. Ferner beschränkt sich die ganze Einwirkung ausschliesslich auf die Seitenketten und berührt niemals den ursprünglichen Benzolkern. Jedenfalls gehen die Reactionen in mehreren aufeinanderfolgenden Phasen von Statten. Bei dem Toluol z. B. wird die Seitenkette CH_3 zunächst so verändert, dass von den drei Wasserstoffatomen des Methyls zwei durch ein Sauerstoffatom und das dritte durch Chlor substituirt wird:

$$C_6H_5\{CH_3 + 2CrO_2Cl_2 = C_6H_5\{COCl + 3HCl + Cr_2O_3;$$

dann zerlegt sich das Benzoylchlorid mit dem Eisessig in Acetylbenzoylanhydrid:

$$C_6H_5\{COCl + CH_3COOH = \left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O + HCl.$$

Das gemischte Säureanhydrid zerfällt dann in Benzoësäure- und Essigsäureanhydrid:

$$2.\left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\right\}O,$$

und endlich nimmt das Benzoësäureanhydrid die Elemente von Wasser auf:

$$(C_6H_5CO)_2\}O + H_2O = 2C_6H_5COOH.$$

In ganz ähnlichem Sinne hat man sich nun auch den Verlauf der Reactionen beim Xylol und Mesytilen zu denken. Der Verf. beabsichtigt, später auch die andere Modification des Trimethylbenzols mit Chromsäurechlorid zu behandeln und hofft, dass auch hier nur eine Methylgruppe angegriffen wird. — Er hält ferner für wichtig, die Einwirkung auf solche Kohlenwasserstoffe zu untersuchen, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch zusammengesetzte Alkoholradicale vertreten sind. Er vermuthet, dass auch bei diesen nicht wie durch andere Oxydationsmittel die Seitenketten vollständig bis zu Carboxyl verbrannt werden, sondern sich ebenfalls zuerst durch Vertretung der Gruppe H_2 durch OCl ein Säurechlorid bilden werde, in welchem dann später das Chlor unter Bildung der Säure durch Hydroxyl vertreten ist.

III. *Einwirkung auf Diphenyl, Phenol, Nitrobenzol u. Anilin.* — 1) *Diphenyl* wurde nach Fittig's Methode dargestellt, indem man 200 Gr Monobrombenzol in Benzol löste und dazu 60 Gr. dünn geschnittenes und gut gereinigtes Natrium setzte. Erst nach 40—80 Stunden trat eine etwas lebhaftere Reaction ein, welche durch Abkühlen gemässigt wurde. Nach Vollendung der Reaction wurde die Flüssigkeit destillirt und der zwischen 260 und 280° übergehende Theil für sich aufgefangen. Dieser erstarrte zu einer Krystallmasse, welche nach dem Abpressen aus warmem Alkohol umkrystallisirt als prachtvoll glänzende Krystallblätter in vollkommen reinem Zustande erhalten wurde. Dieses Diphenyl wurde dann in Eisessig gelöst und mit Chromsäurechlorid behandelt. Die Reaction verläuft ziemlich energisch. Das Product wurde in Wasser gelöst, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Es hinterblieb eine Krystallisation, die nach mehrmaligem Reinigen als Benzoësäure erkannt wurde. Für einen Versuch, diese Reaction des Phenyls zu erklären und durch Formeln und Gleichung darzustellen, fehlt es an jedem Anhalte.

2) *Phenol.* Die Reaction ist äusserst heftig. Das Product wurde in Wasser gegossen und mit Benzol ausgeschüttelt. Die schöne, goldgelbe Benzollösung hinterliess beim Abdestilliren eine nicht unbeträchtliche Menge gelber Krystalle, die sich als ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon herausstellten. Der in Benzol unlösliche Theil des Reactionsproductes wurde auf verschiedene Weise zu reinigen versucht, doch ohne Erfolg.

3) *Nitrobenzol.* Chromsäurechlorid mit dem doppelten Volumen Eisessig gemischt, wirkt auf Nitrobenzol gar nicht ein; mit dem gleichen Volumen gemischt dagegen giebt es eine stürmische Reaction. Die Reactionsproducte wurden wie gewöhnlich in Wasser gegossen und die grüne wäss-

rige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Hierbei trat ein sehr flüchtiger, die Augen unerträglich angreifender, sonst aber nicht unangenehm nach Bittermandelöl riechender Körper auf, wodurch die Operation ausserordentlich erschwert wurde. Dieser Körper scheint im höchsten Grade flüchtig zu sein, denn selbst nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur bestand der Rückstand aus einer völlig geruchlosen Krystallmasse, welche wahrscheinlich Trichlornitrobenzoësäure war.

4) *Anilin*. Die Reaction ist überaus heftig selbst bei dreifacher Verdünnung eines jeden der beiden Körper mit Eisessig. Das Product, in Wasser gegossen und mit Aether geschüttelt, gab keine charakteristische Substanz; durch Destillation mit Wasserdämpfen gelang es indess, aus der ursprünglichen wässrigen Lösung ein goldgelb gefärbtes, Anfangs trübes Destillationsproduct zu erhalten, aus welchem sich nach einiger Zeit schöne gelb gefärbte, nadelförmige Krystalle abschieden. Allein dieselben scheinen sehr ephemerer Natur zu sein, denn nach einiger Zeit verschwanden sie wieder und es liess sich beim Verdunsten im Wasserbade keine Spur derselben wieder auffinden. (*Journ. pr. Chem.* [2] *II. 51.*)

Ueber einige Naphtalinderivate, die sich den Chinonen anreihen,

von

C. Gräbe und E. Ludwig.

Martius u. Griess haben im Jahre 1865 durch Reduction des Dinitronaphtols, $C_{10}H_6(NH_2)_2O$, mittels Zinn und Salzsäure eine Zinndoppelverbindung, $C_{10}H_6(NH_2)_2O.HCl,Sn_2Cl_2$, dargestellt, doch die in derselben anzunehmende Base, Diamidonaphtol, $C_{10}H_6(NH_2)_2O$, nicht isoliren können. Dagegen erhielten sie anstatt derselben aus ihrer Lösung durch Einwirkung der Luft eine krystallinische Substanz von der Zusammensetzung $C_{10}H_8N_2O$ und aus dieser durch Kochen mit Alkohol oder Wasser einen anderen Körper, $C_{10}H_7NO_2$, nach der Gleichung:

$$C_{10}H_8N_2O + H_2O = C_{10}H_7NO_2 + NH_3.$$

Letzterer endlich wird durch kochende Salpetersäure abermals gespalten und giebt eine mit dem Alizarin isomere Verbindung, $C_{10}H_6O_3$:

$$C_{10}H_7NO_2 + H_2O = C_{10}H_6O_3 + NH_3.$$

Diese Verbindung krystallisirte in gelben Nadeln oder Blättchen, welche sich in Ammoniak mit gelbrother Farbe lösten, aber sich von dem Alizarin auf das bestimmteste unterschieden (vergl. *C.-Bl. 1865. 699.*)

Gräbe hat nun schon früher (*C.-Bl. 1869. 1009.*) darauf hingewiesen, dass man diesen Körper, der sich wie eine Säure verhält, als ein Chinonderivat des Naphtalins, nämlich als Oxynaphtochinon (Naphtalinsäure), $C_{10}H_5(O_2)''OH$, zu betrachten habe, eine Anschauung, welche durch die vorliegenden Untersuchungen bestätigt wird, wobei gleichzeitig auch für die beiden genannten stickstoffhaltigen Zwischenglieder rationelle Formeln aufgestellt werden. Die Verff. sind nämlich zu der Ansicht gelangt, dass diese Verbindungen eine den Chinonen analoge Constitution besitzen und dass in ihnen die Imidogruppe NH dieselbe Rolle spielt, wie der Sauerstoff in der letzteren. Es verhält sich nun die von Martius und Griess dargestellte Zwischenverbindung, $C_{10}H_8N_2O$, zu dem Diamidonaphtol, $C_{10}H_{10}N_2O$, wie das Chinon zum Hydrochinon:

$C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>$	$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$	$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}HN\\HN\end{cases}\!\!>$
Hydrochinon	Chinon	Diamidonaphtol	Diimidonaphtol.

Hiernach entsteht der genannte Körper aus dem Diamidonaphtol durch Oxydation der Art, dass der Sauerstoff aus beiden Amidogruppen je 1 Atom Wasserstoff eliminirt. Die Vff. nennen dem entsprechend den Körper *Diimidonaphtol.*

Die zweite intermediäre Verbindung, $C_{10}H_7NO_2$, welche aus dem Diimidonaphtol durch Kochen mit Wasser entsteht, würde dem entsprechend die Formel $C_{10}H_5(OH)\begin{cases}HN\\O\end{cases}\!\!>$ haben und ist, wenn man die zweiwerthige Gruppe $\begin{cases}NH\\O\end{cases}\!\!>$ Oximid nennt, als *Oximidonaphtol* zu bezeichnen.

1) *Diamidonaphtol*, $C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$, konnte weder im freien Zustande noch als Chlorwasserstoffverbindung dargestellt werden. Die Vff. haben die von Martius und Griess dargestellte Zinndoppelverbindung genauer untersucht und ausserdem ist es ihnen gelungen, das schwefelsaure Diamidonaphtol im analysirbaren Zustande darzustellen.

Chlorwasserstoffsaures D.-Zinnchlorür, $C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2(HCl)_2 + SnCl_2 + 2H_2O$, wird gewonnen, wenn man 1 Dinitronaphtol, 2 granulirtes Zinn u. 7,5 concentrirte Salzsäure mit einander erwärmt, und scheidet sich nach dem Erkalten in warzenförmig gruppirten Nadeln aus. Wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt: schöne grosse, glänzende Prismen, meist etwas gelblich gefärbt, an der Luft rothbraun werdend. (Krystalle nach P. Groth, dem monoklinoedrischen Systeme angehörend, Verhältniss der Klino:-Orthodiagonale: Verticalachse a:b:c = 1,1837:1:1,4873; $\beta = 72^0 33'$). In heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser etwas weniger löslich, in concentriter HCl fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich (gef. lufttr. 8,04, ber. 7,63 H_2O; gef. wasserfr. 27,47 C, 2,89 H, 6,18 N, 32,78 Cl, 27,34 Sn; ber. 27,52 C, 2,75 H, 6,42 N, 32,57 Cl, 27,07 Sn). Die von Martius und Griess angenommene Formel (s. o.) hat 1 HCl weniger, was Vff. auf einen Druckfehler zurückzuführen geneigt sind. Sie haben bei der Reduction des Dinitronaphtols immer dasselbe Salz erhalten. Ausserdem aber giebt es noch eine zweite Zinnverbindung, $2[C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2(HCl)_2] + SnCl_2 + 4H_2O$ (gef. lufttr. 10,3, ber. 9,53 H_2O; gef. wasserfr. 31,26 Cl und 17,4 Sn), welche entsteht, wenn man das chlorwasserstoffsaure Diimidonaphtol mit Zinn u. Salzsäure reducirt. Mit Zinnchlorür verdampft, entsteht hieraus wieder das erste Zinndoppelsalz (gef. 32,24 Cl u. 27,17 Sn; ber. s. o.).

Schwefelsaures Diamidonaphtol, $C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2SO_4H_2 + 2H_2O$, entsteht, wenn man die Lösung des vorigen mit Schwefelwasserstoff fällt und das Filtrat mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Farblose, glasglänzende Nadeln, die sich im feuchten Zustande an der Luft sehr rasch unter Rothfärbung oxydiren. In heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer, in Alkohol leicht löslich; die Lösungen werden an der Luft rasch intensiv roth. (Gef. lufttr. 12,04, ber. 11,7 H_2O; gef. wasserfr. 44,67 C und 4,57 H, 11,98, 11,94 S; ber. 44,12 C, 4,41 H, 11,77 S.)

2) *Diimidonaphtol*, $C_{10}H_5(OH)\frac{HN}{HN}>$. Gelber, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich, geht wie erwähnt, beim Erwärmen mit Alkohol oder Wasser in Oximidonaphtol über, indem eine Imidogruppe als Ammoniak austritt und durch O ersetzt wird. Beim Erhitzen mit Alkalilösung treten beide Imidogruppen als Ammoniak aus und 2 O werden dafür aufgenommen, wodurch Naphtalinsäure (s. u.) entsteht. Zweckmässiger als Martius und Griess stellen die Vff. das Diimidonaphtol folgendermaassen dar: Nachdem das Dinitronaphtol durch Zinn und Salzsäure reducirt ist, verdünnt man mit Wasser und legt dünne Zinkblechstreifen hinein, welche rasch alles Zinn ausfällen; das dadurch entstehende Zinkchlorid ist für den weiteren Verlauf des Prozesses ganz indifferent. Dann setzt man concentrirte Lösung von Eisenchlorid hinzu, wodurch die Flüssigkeit intensiv roth wird und glänzende rothe Krystalle abscheidet. Man sammelt dieselben, welche aus salzsaurem Diimidonaphtol bestehen, löst sie in Wasser und scheidet daraus durch Ammoniak die freie Base ab. (Gef. 69,43 C, 4,71 H; ber. 69,76 C, 4,65 H).

Das Diimidonaphtol bildet mit Säuren wohl charakterisirte Verbindungen: *Salzsaures D.*, $C_{10}H_{15}(OH)(NH.)_2HCl$, wird dargestellt, wie soeben beschrieben. In Wasser und Alkohol löslich, in starker Salzsäure fast unlöslich; wird bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in grossen Säulen und Tafeln erhalten, die im durchfallenden Lichte dunkelroth, im auffallenden prachtvoll grün metallisch glänzend sind. (Nach Groth monoklinoedrisch, a:b:c = 2,9670:1:2,3956; $\beta = 74^0 28'$) (gef. 57,25 C, 4,46 H, 13,69 N, 17,26 Cl; ber. 57,55 C, 4,32 H, 13,43 N, 17,08 Cl). — *Chromwasserstoffsaures D.-Platinchlorid*: $2[C_{10}H_5(NH)_2(OH)HCl] + PtCl_4$. Mikroskopisch feine, hellrothe Nadeln, oder aus 40° warmer Lösung geschieden prachtvolle rothe seideglänzende biegsame Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, wird beim Kochen rasch zersetzt (gef. 25,88, 25,87, ber. 26,10 Pt). — *Schwefels. D.* $C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2.SO_4H_2$. Rothe metallisch glänzende Prismen, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich (gef. 44,39 C, 3,81 H, 12,2 S; ber. 44,44 C, 3,70 H, 11,85 S). Es ist bemerkenswerth, dass das D. ebensowohl 1 HCl wie 1 SO_4H_2 sättigt.

Durch Reductionsmittel geht das D. sehr leicht in Diamidonaphtol über:

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}\right> + H_2 = C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$$

Dieses Resultat wird bewirkt durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Natriumamalgam, Zinnchlorür, Eisen und Essigsäure, Zink und Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure etc.

3. *Oximidonaphtol*, $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right.>$. Entsteht wie erwähnt durch Kochen des vorigen mit Wasser oder Alkohol. Salzs. Dimidonaphtol wird mit Ammoniak übersättigt und so lange gekocht, als noch Ammoniak entweicht. Das O. krystallisirt schon während des Kochens oder doch wenigstens beim Erkalten heraus. Es wird aus Wasser umkrystallisirt (gef. 69,13 C, 4,32 H, 8,68 N; ber. 69,36 C, 4,05 H, 8,09 N). Gelbrothe Nadeln, in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem schwer, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Giebt beim Kochen mit Salzsäure Naphtalinsäure (MARTIUS u. GRIESS s. o.). Dieselbe Umwandlung bewirkt nach den Vf. concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte, ebenso Kali- oder Natronlauge beim Kochen. Durch reducirende Substanzen entsteht Amidooxynaphtol *(s. Nr. 4.)*. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird Naphtalin regenerit:

$$C_{10}H_5(OH)(HN)O + H + 2Zn = C_{10}H_8 + N + 2ZnO.$$

4. *Amidooxynaphtol* (Dioxyamidonaphtalin) $(C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}\right.$. Entsteht durch Reduction des vorigen mittels Zink, Zinn oder Natriumamalgam in saurer Lösung oder Jodwasserstoffsäure. Man übergiesst Oximidonaphtol mit HCl, setzt Zinn zu und erwärmt. Beim Erkalten erhält man zweierlei Krystalle: eine zinnhaltige und eine zinnfreie Verbindung; durch häufiges Umkrystallisiren trennt man letztere, welche *salzs. Dioxyamidonaphtol* sind (gef. 56,38 C, 5,18 H, 16,4 Cl; ber. 56,74 C, 4,73 H, 16,78 Cl). Gut ausgebildete Tafeln, im feuchten Zustande sowie in der Luft sehr leicht schwarz werdend; giebt mit Ammoniak versetzt bei Luftzutritt rasch Oximidonaphtol.

5. *Oxynaphtochinon* (Naphtalinsäure) $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.>$. Entsteht durch Kochen von Oximidonaphtol mit Salzsäure (MARTIUS und GRIESS) sowie durch Auflösen desselben in erwärmter concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser. Man kann die Säure aber auch aus dem salzsauren Dimidonaphtol gewinnen, wenn man dasselbe mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure eine Stunde lang auf 120° erhitzt, wobei Reaction nach der Gleichung

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}\right.> + 2H_2O = C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.> + 2NH_3$$

erfolgt. Man reinigt durch Darstellung des Barytsalzes und Zerlegen desselben mittels Salzsäure (gef. 68,85 C, 3,68 H; ber. 68,96 C, 3,45 H). Gelbe Nadeln, oder lichtgelber, amorpher Niederschlag, beim Reiben stark elektrisch werdend, in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem etwas leichter, in Alkohol und Aether leicht löslich, giebt mit reducirenden Mitteln Dioxynaphtol *(s. Nr. 6)* und beim Erhitzen mit Zinkstaub Naphtalin:

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.> + H_2 + 3Zn = C_{10}H_8 + 3ZnO.$$

Die *Salze* der Naphtalinsäure mit den *Alkalien* sind blutroth und in Wasser leicht löslich. — *Ammoniaksalz*, löslich und blutroth, giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune, mit essigsaurem Blei eine braune, mit schwefelsaurem Kupfer eine bräunlichrothe, mit Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxydul eine orangefarbene, mit Chlorbarium eine rothe Fällung. — *Silbersalz*, $C_{10}H_5(O_2)O.Ag$ (gef. 38,5, ber. 38,4 Ag), lässt sich aus heisser Lösung in Form von zinnoberrothen Nadeln krystallisirt erhalten.

6. *Trioxynaphtalin* (Dioxynaphtol) $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ entsteht durch Reduction der Naphtalinsäure mittels Zinn und Salzsäure oder durch Natriumamalgam in saurer Lösung. Die Säure wird mit verdünnter Salzsäure und granulirtem Zinn nebst einigen Tropfen Platinchlorid unter öfterem Umschütteln etwa 1/4 Stunde lang stehen gelassen, wobei sie sich löst; das Zinn wird durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Lösung durch Kohlensäure oder Wasserstoff von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit, bei Abschluss von Luft filtrirt und das Filtrat mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung giebt durch Verdunsten im Kohlensäurestrom gelbe Nadeln, schwerer löslich in Wasser als in Alkohol und Aether, Lösungen an der Luft gelb bis braungelb werdend; ausserordentlich leicht oxydirbar, reducirt deshalb salpetersaures Silber, Quecksilberchlorid, alkalische Kupferlösung sofort zu Silber. Quecksilber resp. Kupferoxydul. (Gef. 67,55 C, 4,49 H; ber. 67,61 C, 4,54 H.)

Folgende Zusammenstellung zeigt die Beziehungen der 6 besprochenen Verbindungen zu einander:

$C_{10}H_5(\Theta H)\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$	$C_{10}H_5(\Theta H)\begin{cases}HN>\\HN>\end{cases}$
Diamidonaphtol	Diimidonaphtol
$C_{10}H_5(\Theta H)\begin{cases}NH_2\\\Theta H\end{cases}$	$C_{10}H_5(\Theta H)\begin{cases}HN>\\\Theta>\end{cases}$
Oxyamidonaphtol	Oximidonaphtol
$C_{10}H_5(\Theta H)\begin{cases}\Theta H\\\Theta H\end{cases}$	$C_{10}H_5(\Theta H)\begin{cases}\Theta>\\\Theta>\end{cases}$
Dioxynaphtol Trioxynaphtalin	Oxynaphtochinon Naphtalinsäure.

Jede der linksstehenden Verbindungen verwandelt sich durch Oxydation in die rechts neben ihr stehende und wird aus dieser durch Reduction wieder regenerirt. Aus dem Diamidonaphtol entstehen das Oximidonaphtol und die Naphtalinsäure durch Substitution von Θ für NH. (*Ann. Chem. Pharm. CLIV. 303.*)

Volumetrische Bestimmung des Kupfers und Zinks in seinen Erzen mittels Kaliumeisencyamür;

von

M. Galetti.

Um den Uebelstand zu vermeiden, dass das beim Probiren von Kupfer- und Eisenerzen durch Fällung der Lösungen mittels Ammoniak niedergeschlagene Eisenoxyd (weil es hartnäckig Kupfer- und Zinkoxyd zurückhält) zu wiederholten Malen aufgelöst und niedergeschlagen werden muss, empfiehlt der Vf., die das Eisenoxyd begleitenden Oxyde der beiden anderen Metalle in Essigsäuresalze umzuwandeln. Ist ein Kupferkies zu probiren, so wird ein Gramm fein gerieben, mit concentrirter Salpetersäure behandelt, fast zur Trockne verdampft, mit etwa 20 C.-C. Salzsäure, dann mit 0,2—0,3 Gr. chlorsaurem Kali versetzt und bis zum $^1/_3$ Vol. eingekocht; dann wird aus der verdünnten Flüssigkeit das Eisen mit Ammoniak merklich im Ueberschuss gefällt, hierauf zum Sieden erhitzt und mit reiner Essigsäure von 10° B. bis zur smaragdgrünen Färbung versetzt. Man kocht zwei Minuten lang, setzt überschüssiges Ammoniak zu und bringt das Ganze auf $^1/_2$ Liter Flüssigkeit, welche man sehr vorsichtig mit zehnfach verdünnter reiner Essigsäure versetzt, bis die Flüssigkeit *nur sehr schwach* sauer reagirt. Sobald sich das basische essigsaure Eisenoxyd abgesetzt hat, schreitet man zur Fällung des Kupfers mittels der Normallösung von Kaliumeisencyanür (bei kupferarmen Erzen [6 p. c. und weniger Cu], setzt man der salpetersauren Lösung 0,1 Gr. reines Kupfer zu, weil sonst bei vorwaltendem Eisengehalte die Resultate ungenauer werden). Das Verfahren lässt sich auch so modificiren, dass man, nachdem zum zweiten Male mit Ammoniak gefällt war, das Eisenoxyd abfiltrirt und mit siedend heisser Lösung von saurem essigsauren Ammoniak (20 Gr. reine Essigsäure mit Ammoniak neutralisirt und dann noch mit 15 Gr. derselben Essigsäure und 585 Gr. Wasser versetzt), auswäscht. — Enthält der Kies Zink, Nickel und Kobalt, so muss das Kupfer entweder durch Ausfällung mit metallischem Zink oder als Schwefelkupfer mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt werden.

Die angegebenen beiden Verfahrungsweisen (ohne oder mit Filtriren des Eisenoxyds) verlangen selbstverständlich sehr verschiedene Mengen von Kaliumeisencyanür zur Bereitung der Normallösung, wie auch zum Probiren eisenfreier Kupfererze von jenem Salze eine abweichende Menge nöthig ist. Die zur Bereitung von 1 Kilogr. der zur Bestimmung des Kupfers in Gegenwart von Eisenoxyd dienende Normallösung erforderliche Quantität krystallisirten Kaliumeisencyanürs beträgt 55,20 Gr., während zur Darstellung von 1 Kilogr. der Normallösung, welche zum Probiren des

mit essigsaurem Ammoniak mit Abfiltriren des Eisenoxyds vom letzteren getrennten Kupfers dient, 57,50 Gr. dieses Salzes nöthig sind. Dagegen dürften für die Normallösung, welche zum Probiren von reinen nur ein Minimum von Eisen enthaltenden Kupfererzen bestimmt ist, nicht mehr als 50,30 Gramm Kaliumeisencyanür genommen werden.

Zur Titerstellung wägt man genau 0,2 Gr. reines Kupfer und ebensoviel Eisen ab, bringt beide in Lösung und nachdem man diese in der für die Erzprobe beschriebenen Weise behandelt hat, setzt man 20 C.-C. der Normallösung hinzu und macht die nöthigen Correctionen, bis die klar gewordene Flüssigkeit weder die Gegenwart von Kupfer noch von überschüssigem Reagens anzeigt.

Dies Verfahren ist auch bei der Probe auf Zink zu befolgen, wobei jedoch zu beachten ist, dass die Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure so lange fortgesetzt wird, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Für Galmei nimmt man passend 0,5 Gr. Erz und 40 C.-C. Salzsäure zur Lösung und setzt zur Oxydation des in Erz enthaltenen Eisens einige Decigramme chlorsaures Kali zu, siedet 20 Minuten, verdünnt mit Wasser, versetzt mit einem bedeutenden Ueberschuss von Ammoniak und vollendet die Probe wie beim Kupfer.

Die Normalflüssigkeit bereitet man aus 42,65 Gr. Kaliumeisencyanür u. soviel Wasser, dass man einen Liter Lösung erhält. Bei Galmei und Blende verursacht die Anwesenheit selbst bedeutender Mengen von Eisen nicht die Anomalien, wie beim Kupferkies und deshalb darf die Normalflüssigkeit immer dieselbe Zusammensetzung haben, mag sie für die eisenoxydhaltige oder für die durch Filtriren davon befreite angewendet werden. Anwesenheit von Blei in Galmei beeinträchtigt die Richtigkeit der Resultate nicht, ist Mangan vorhanden, so muss dieses durch brom- oder chlorsaures Kali in Oxyd verwandelt, mit Ammoniak übersättigt und abfiltrirt werden. Bei Gegenwart von Eisen muss man das oben bei der Kupferprobe hinsichtlich der Ansäuerung der Flüssigkeit Gesagte (höchst vorsicht Neutralisiren mittels Essigsäure) beobachten. (*Polyt. Journ. CXCV. 257.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Stabeisen- und Gussstahlfabrikation in England berichtet KASSE unter Anderem, bezüglich des Martin-Siemens'schen Prozesses, welcher im Wesentlichen auf Zusammenschmelzen von Roheisen u. Schmiedeeisen beruht (vgl. *C.-Bl. 1870. 405.*), dass dazu ein möglichst schwefel- und phosphorfreies, wenig Silicium haltendes graues Roheisen, sowie ein aus gutem Roheisen erzeugtes Stabeisen erforderlich ist, um einen für Schienen, Bandagen, Achsen und grössere Werkzeuge erforderlichen Stahl zu erhalten. Mit Vortheil lassen sich hierzu Schienenenden, sowie Bessemerabfälle verwenden. Das Einschmelzen wird sowohl im Tiegel wie auch in Flammenöfen (Semens'schen Regenerativöfen, Gaspuddelöfen) ausgeführt. Bei regelmässigem Betriebe werden in 24 Stunden drei Chargen, je nach der Grösse des Ofens à 35—60 Ctr. durchgesetzt. Eine Charge von 35 Ctr. besteht aus 3 Ctr. grauem Roheisen, 30 Ctr. Bessemerabfällen und 2 Ctr. Spiegeleisen. Zuerst wird das graue Roheisen eingeschmolzen u. dann die Stahlabfälle allmälig zugesetzt. Man nimmt eine Probe und wenn diese weich und zäh ist, setzt man das Spiegeleisen zu. Sobald dieses eingeschmolzen ist (20 Minuten), wird das Bad durchgerührt und abgestochen. Eine Charge von 35 Ctr. liefert 33—32 Ctr. Ingots, so dass ein Abbrand von 8,5—5,7 p c. Statt gefunden hat. Rechnet man die Bessemerabfälle à Ton 3 £, Roheisen 4 £ 10 sh., Spiegeleisen 7 £, Steinkohlen 8 sh., so betragen die Selbstkosten einschliesslich der Arbeitslöhne, Reparaturen und Generalkosten, jedoch ausschliesslich der Kosten für Verzinsung und Amortisation des Anlagekapitals pro Ton 5 £ 9 sh. 4,8 d. *(Z. f. B.-, H.- u. Sal.-Wesen XVIII. 1.)*

Technische Notizen.

Lithofracteur, ein Sprengmittel, welches Gebr. KREBS in Deutz a. Rh. neuerlich in den Handel bringen, besteht nach J. TRAUZL annähernd aus 52 Nitroglycerin, 30 Kieselguhr und Sand, 12 Steinkohle, 4 Natronsalpeter und 2 Schwefel. Hiernach ist dieses Product nichts anderes als Dynamit, dem etwa 20 p. c. eines sehr schlecht combinirten, einen normalen Ueberschuss von Kohle enthaltenden schwarzen Pulvers beigemengt sind. Der Lithofracteur bietet dem Dynamit gegenüber keine Vortheile, dagegen bedeutende Nachtheile; nämlich: er entzündet sich schon bei 120° (Dynamit bei 190), ist empfindlicher gegen Feuchtigkeit und Wasser (wegen des Natronsalpeters), entwickelt wegen des überschüssigen Kohlenstoffes viel Kohlenoxydgas (schädlich) u. hat bei gleichem Volumen eine geringere Sprengkraft als der Dynamit. (*Explosive Nitrilverbindungen, Wien 1870*))

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 33. Chemisches Central-Blatt. 17. August 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

***J. Thomsen**, Untersuchungen über die spec. Wärme wässriger Lösungen chemischer Verbindungen. *(Ber. ch. Ges. III. 716.)* — ***Berthelot**, Thermochemische Untersuchungen über die Sulphüre. *(C. r. LXXI. 303.)* — **E. Budde** bestreitet die Einwände, welche Horstmann *(C.-Bl. 1870. 17.)* gegen die Naumann'sche Atomwärmelehre erhoben hatte. *(Ber. ch. Ges. III. 726.)* — ***G. Rayet**, Spectrum der Sonnenatmosphäre. *(C. r. LXXI. 301.)* — **J. C. Blass**, Betrachtungen über *die Wirkung des Lichts auf Jodsilber* und die Ursache des verschiedenen Verhaltens der in der *Camera obscura* vom Lichte getroffenen und der nicht beleuchteten Stellen. *(Arch. Pharm. CXLIII. 1.)* — **A. W. Hofmann**, *Vorlesungsversuche.* Blasen nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs entzünden sich, wenn man einen mit heisser rauchender Salpetersäure befeuchteten Glasstab über die Wasserfläche hält, aus der sie sich entwickeln; giesst man einige Tropfen erwärmter rauchender Salpetersäure in einen Cylinder nicht selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffs, so findet eine äusserst heftige Detonation statt. Selenwasserstoff und (reiner) Schwefelwasserstoff (aus Antimonsulphid) sowie Jodwasserstoffgas, lassen sich auf dieselbe Weise entzünden; der Jodwasserstoff scheidet dabei krystallinisches Jod ab. — Lässt man eine concentrirte alkoholische Lösung von Jodgrün (Anilingrün) in einer Glasschale auf dem Wasserbade verdunsten, so überzieht sich die Schale mit einem homogenen, völlig durchsichtigen Firniss, der im durchfallenden Lichte prachtvoll grün, im reflectirten Lichte kupferroth ist. Bei gelindem Erwärmen wird das Grün im durchfallenden Lichte violett, im reflectirten messinggelb. Die grüne und rothe Farbe der Rosanilinsalze entsprechen nach Dove den *complementären Farben* eines im polarisirten Lichte durch ein doppelbrechendes Prisma als Analyseur betrachteten Gypsplättchens von $^{11}/_4$ Gangunterschied, das Saftgrün und Kupferroth des Jodgrüns fallen mit den Farben eines Gypsplättchens von $^9/_4$ Gangunterschied zusammen, das Violett und Messinggelb des Methylvioletts liegen etwa in der Mitte zwischen denen von Gypsplättchen von $^3/_4$ und $^4/_4$ Gangunterschied. — Die Auflösung von 1 Thl. Rosanilinsalz in 1 Million Theilen (essigsäurehaltigem) Wasser ist noch tief carmoisinroth und färbt ein mit verdünnter Essigsäure angefeuchtetes Seidenbüschel augenblicklich schön roth; bei Verdünnung auf 25 Million ist die rothe Tinte noch sehr deutlich und eingelegte Seide wird nach $^1/_4$ Stunde lichtroth gefärbt; bei einer Verdünnung auf 100 Million erscheinen dünne Schichten schon ganz farblos und erst dicke Schichten ($^1/_2$ Meter) lassen die Färbung noch wahrnehmen, aber ein Seidenfaden nimmt in der Flüssigkeit nach 24 Stunden noch rothe Färbung an und zwar eine tiefere, als die Flüssigkeit

zeigt. In ähnlicher Weise, aber minder gut lassen sich zu dem Versuche Aethylviolett und Jodgrün benutzen. — Lässt man Wasserstoff in Sauerstoff bei Zutritt von atmosphärischer Luft verbrennen, so erfüllt sich der Ballon, in welchem die Verbrennung stattfindet, mit rothen Dämpfen und in dem condensirten Wasser ist Salpetersäure nachweisbar. Durch Ausführung der Verbrennung von Wasserstoff in reinem Sauerstoffe im Grossen lassen sich binnen $^1/_2$ Stunde mehrere Gramm Wasser sammeln und wird so der Process der Wasserbildung leicht veranschaulicht. — Mit Cyangas lässt sich die Erscheinung der *Verflüssigung* ebenso leicht beobachten, wie mit schwefliger Säure; bei 20° sind 4, bei 0° 1,5 Atmosphären Ueberdruck dazu nöthig, bei —21° ist das Cyan unter gewöhnlichem Drucke flüssig, und in der Nähe der Erstarrungstemperatur des Quecksilbers ist es fest. Um den Versuch auszuführen, kittet man auf eine 30 Ctmtr. lange, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre einen Glashahn, leitet auf den Boden derselben durch eine dünne Gasröhre Cyangas, bis das entweichende Gas beim Verbrennen die reine Cyanflamme zeigt und schliesst den Hahn Dann nimmt man die Verdichtung des Cyangases vor. Dazu dienen zwei starke Literflaschen, welche durch Tubulaturen vom Boden mittelst eines starken in Leinwand eingenähten Kautschuckschlauchs von $1^1/_2$ Meter Länge verbunden sind. Die eine steht höher als die andere, und beide werden so mit Quecksilber gefüllt, dass es in der tieferen bis in den Hals, in der höher stehenden bis über den Tubulus reicht. Man fügt dann in die tiefer stehende Flasche mit einem Kork, der durch Draht festgebunden wird, ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr ein und verbindet dieses mit dem Cyanentwickelungsapparate. einer schwer schmelzbaren Röhre, die im Verbrennungsofen langsam erhitzt wird und eine Vorlage zur Aufnahme des Quecksilbers hat. Während der Entwickelung wird die höher stehende Flasche allmälig gesenkt. Die Condensationsröhre, welche unterdess in einer Kältemischung (Eis, Kochsalz und etwas Chlorcalcium) auf —25° abgekühlt wurde, wird dann, während sie noch in der Kältemischung steht, mit dem Gasleitungsrohre verbunden, durch Heben der beweglichen Quecksilberflasche mit dem Cyan gefüllt, und wenn dies geschehen, durch den Hahn geschlossen. Man erhält so etwa 5 C.-C flüssiges Cyan. Beim Oeffnen des Hahnes strömt das Gas mit grosser Heftigkeit aus; die grosse, pfirsichblüthfarben umsäumte Flamme vermindert sich aber bald in Folge der starken Abkühlung der Flüssigkeit Das verdichtete Cyan lässt sich wochenlang unverändert aufbewahren. — Eine *alternirende Oxydation und Reduction* lässt sich zeigen, wenn man eine polirte Kupferglocke innen mit einer kräftigen Gasflamme erhitzt, und wenn die Glocke schwarz geworden ist, mit einem Glastrichter überdeckt, aus welchem (reiner) Wasserstoff strömt; die Oxydschicht wird reducirt. Hebt man den Trichter, so tritt wieder Oxydation ein u. s. w. *(Ber. ch. Ges. III. 658.)*

L. Henry, Wirkung des Phosphorchlorids und Phosphorbromids auf verschiedene Aether. *(C. r. LXXI. 314; C.-Bl. 1870. 498.)* — **E. Baudrimont** untersuchte das *Verhalten des Chloroforms zu alkalischer Kupfertartratlösung*, welche nach Leconte und nach Maréchal durch dieses beim Erwärmen reducirt wird. Chloroform wird nun durch Kalilauge, wenn auch langsamer, zu Chlorkalium und Ameisensäure zersetzt; da aber die ameisensauren Salze die Kupferlösung nicht reduciren, so nimmt Vf. an, die Wirkung finde in statu nascendi statt. Bromoform reducirt weit langsamer, schnell bei 120° in verschlossenen Röhren; Jodoform, Chlorjodoform und Bromjodoform nur bei 120°. *(J. Pharm. Chim. IX. 410; Vjhrschr. prakt. Pharm. XIX. 437)* — **V. Merz** und **H. Mühlhäuser** erhielten bei der Destillation von 500 Grm. *Natrium-Sulphobenzolat mit* 330 Thl. *Cyankalium* 130 und 140 Grm. öliges Destillat, wovon etwa $^4/_5$ Cyanbenzol. Das rohe Cyanür wurde durch Natronlauge, andererseits durch Destillation, wobei gegen und über 300° siedende Theile zurückblieben, von schwefelhaltigen Körpern befreit und schliesslich mit Wasserdämpfen destillirt, und bildete dann eine wasserhelle, bei 192° siedende Flüssigkeit. Die durch Verseifen aus ihr erhaltene *Benzoësäure* krystallisirte so schön, wie die beste Harnbenzoësäure. *(Ber. ch. Ges. III. 710.)* — **E. Wittstein** hat das dem Cyananilin, $2\Theta_6H_7N,2\Theta N$, entsprechende *Cyanbenzidin*, $\Theta_{12}H_{12}N_2,2\Theta N$, dargestellt. Aus Azobenzol dargestelltes, durch Kochen mit Thierkohle entfärbtes und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirtes Benzidin wurde in kalt gesättigter alkoholischer Lösung mit Cyan behandelt. Nach zweitägigem Stehen roch die Flüssigkeit nicht mehr nach Cyan, sondern nach Blausäure, und schied nun eine rothe amorphe Substanz ab, die sich nicht in Wasser löste, nur wenig in Alkohol, Aether, Benzol, etwas mehr in Petroleumäther. Nach dem Waschen mit Alkohol gab sie 71,14 p. c. Θ, 5,54 H und 24,13 N (ber. 71,20 Θ, 5,08 H, 23,72 N); bei der Behandlung mit Säure gab sie Oxalsäure und Benzidin. *(Ber. ch. Ges. III. 723.)* — **V. Merz** und **H. Mühlhäuser** berichten über die *Darstellung der Naphtoësäure* für technische Zwecke *(C.-Bl. 1869. 315) im Grossen;* man erhält sie sehr reichlich, wenn man Sulphonaphtalate mit Cyankalium destillirt und das Destillat verseift *(vergl. C.-Bl. 1868. 253.)* Das erforderliche Alkalisulphonaphtalat erhält man, wenn man 4 Theile Naphtalin und 3 Thle. concentrirte Schwefelsäure unter häufigem Umrühren im Wasserbade unter Condensation des entweichenden Naphtalins erhitzt, nach einigen (2—3 St.) das ungebundene Naphtalin (30 p. c.) mit der 8—10fachen Menge heissen Wassers abscheidet, die freie Schwefelsäure mit Kalk-

milch entfernt und dann mit Soda abstumpft oder mit Kalkmilch sättigt und mit Soda zersetzt. Eine Trennung der isomeren Sulphonaphtalate ist hier nicht nöthig, doch ist dies auch mittels der Calciumsalze möglich, von denen das β-Salz aus Wasser zuerst krystallisirt und sich auch in Alkohol viel schwerer löst als das α-Salz *(vgl. C.-Bl. 1869. 275.)* Das Sulphonaphtalat wird dann mit der Hälfte Cyankalium (mit 0,7 KCN) innig gemischt und aus eisernen oder thönernen Retorten destillirt, wobei das Cyanür übergeht; nebenbei entsteht Ammoniumcarbonat, Wasser, etwas Cyanammonium und am Schlusse auch Kohlensäure, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff; mit den Gasen fortgerissenes Cyanür wird beim Waschen mit Wasser wieder abgesetzt. Das Calciumsulphonaphtalat gab ein stark naphtalinhaltiges Cyanür, das Kaliumsalz eine noch bessere Ausbeute als das Natriumsalz. Grosse Destillationssätze geben eine geringere Ausbeute als kleine, weil sich die Masse im Innern nicht hinreichend erhitzt und sich bei starkem Feuer an den glühenden Wandungen ein Theil Cyannaphtalin zu Naphtalin zersetzt; man wird daher das Destillationsgemisch rühren müssen. Auch empfiehlt sich die Anwendung von cyanatfreiem Cyankalium. Das röthlichgelbe Destillat enthält nach dem Waschen 80—90 p. c. und mehr reines Cyanür; es bleibt meist sehr lange flüssig und setzt nicht selten etwas Naphtalin ab. Beim Verseifen liefert es 4/5 bis sein gleiches Gewicht Naphtoësäure. Auch kann man das rohe Cyanür vor der Verseifung rectificiren, wobei die Hauptmenge um 300° übergeht. Die ersten stark naphtalinhaltigen Portionen erstarren rasch; die Hauptmenge bleibt flüssig, ist strohgelb und fluorescirt lebhaft grün; die ungemein hoch siedenden Destillationsrückstände stossen Schwefelwasserstoff aus und erstarren beim Erkalten obsidianartig, enthalten aber auch Cyanür; sie lösen sich wenig in Weingeist, vollständig und leicht aber in Benzol, ihre Lösungen fluoresciren lebhaft grün. Durch wiederholte Destillation verliert das Cyannaphtalin seine Farbe, aber nicht seine Fluorescenz. Durch Destillation mit Wasserdämpfen (bei 150—170° oder mit gespanntem Dampfe) erhält man auch das rohe Cyanür nahezu farblos. Durch Kochen am Rückflusskühler mit weingeistiger Natronlösung erfolgt die Verseifung selbst in 2—3 Tagen nicht vollständig, dagegen in 5—6 St. (gleiche Theile Cyanür und Aetznatron auf 4—5 l hl. Weingeist) im Digestor, wobei der Weingeist kaum gefärbt wird; beim blossen Kochen haften die dunklen Producte der Naphtoësäure ungemein hartnäckig an. Man verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser, übersättigt mit Salzsäure, colirt, wäscht und presst die Säure ab, die aus reinem Cyanür ist schön weiss, die aus rohem graulich; das Product aus rohem Cyanür wird mit der Säure blos neutralisirt, die Lösung mit Thierkohle gekocht und das Filtrat mit übermangansaurem Kali behandelt, wodurch man die Säure schön weiss erhält. Aus Wasser lässt sich die Säure wegen geringer Löslichkeit nicht krystallisiren; am besten nimmt man dazu Benzol oder verdünnten Weingeist. Die Krystalle sind dann erst röthlich oder bräunlich und werden durch übermangansaures Kali entfärbt. Sie zeigen dann starken Perlmutterglanz und sind der Benzoësäure täuschend ähnlich. Naphtoësäure aus rohem Cyanür krystallisirt nicht oder nur schwer. Durch die Naphtoësäure lässt sich die theurere Benzoësäure ersetzen, so namentlich, nach Mittheilungen von A. Girard u. von A. Mylius, bei der Umwandlung des Rosanilins in Blau. *(Ber. ch. Ges. III. 709.)* — **J. Kachler** hat, wie Daube und Gajewsky *(C.-Bl. 1870. 487.)*, das *Curcumin* untersucht. Der trübe gelbe Absud der Wurzel enthält ausser etwas Farbstoff und den gewöhnlichen Pflanzenextractivstoffen viel saures oxalsaures Kali. Die wieder getrocknete Wurzel giebt an Schwefelkohlenstoff etwa 8 p. c. eines dunkelrothen dicken Oeles von schwach aromatischem Geruche ab, das sich in Ammoniak und alkalischen Laugen nicht löst, sondern in eine nicht filtrirbare orangerothe Milch verwandelt wird; auch liess es sich nicht verseifen. In reinem Zustande ist es wahrscheinlich farblos; beim Erhitzen mit Wasser und etwas Natriumamalgam wird es strohgelb. Bei der Destillation für sich giebt es ein bräunliches dünnflüssiges Oel und viel uncondensirbare Dämpfe, während sich ein anderer Theil zersetzt. Der stechende Geruch, welcher auf Glycerinverbindungen schliessen lässt, wurde nicht bemerkt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure giebt es flüchtige Fettsäure, Oxalsäure und ein gelbes sprödes Harz. Es gab 79,8 p. c. C und 9,6 H, kam also in der Zusammensetzung den natürlichen Oelen sowie dem von Gajewsky untersuchten Oele nahezu gleich. Starker Alkohol entzieht der entfetteten Wurzel (6 p. c.) dunkelbraunrothes Harz, das sich zum Theil ($4^1/_2$ p. c.) in Aether löst. Der in Alkohol und in Aether lösliche Theil ist das Curcumin. Das rohe Präparat wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, die trübe Lösung mit Chlorcalcium gefällt und das gelbe Filtrat mit Salzsäure angesäuert, der flockige Niederschlag völlig ausgewaschen und im trocknen Vacuum getrocknet. Es bildete dann ein chromgelbes, sehr elektrisches Pulver, welches die von Daube beschriebenen Reactionen gab. Es gab 69,90 p. c. C und 5,70 H, 69,87 C und 5,59 H; die Formel von Gajewsky, C_4H_4O, verlangt 70,5 C und 5,9 H. Vf. vermuthet einen nahen Zusammenhang des Curcumins mit der Chrysophansäure, $C_{14}H_8O_4$; beim Erhitzen mit Zinkstaub gab es hauptsächlich ein dickliches, braunes, aromatisch riechendes Oel u. im kälteren Theile des Rohres ein mit dem Oele getränktes strohgelbes Sublimat, dessen mikroskopische Krystalle denen des Anthracens glichen. Die dunkelrothbraune Lösung des rohen Curcumins in verdünnter Aetzlauge wird beim Kochen mit Na-

triumamalgam licht weingelb, an der Luft wieder dunkel; Säuren scheiden aus der lichten Flüssigkeit bei Luftabschluss licht rehfarbene Flocken ab, die sich zu Klumpen mit allen Eigenschaften eines Harzes zusammenballen; das Filtrat giebt an Aether einen schwach bräunlichen Syrup in geringer Menge ab. Das Harz löst sich leicht in Weingeist; das Filtrat wird durch Wasser milchig getrübt und giebt auf Zusatz von etwas Salzsäure schwach gefärbte Flocken, die nach dem Waschen und Trocknen ein licht fleischfarbenes Pulver bilden, das bei 100° zusammenbäckt ohne zu schmelzen (gef. 73,77 p. c. Є u. 7,67 H); es löst sich schwer in Aether, in Benzol und in Schwefelkohlenstoff und giebt bei anhaltendem Schmelzen mit Kalihydrat etwas Protocatechusäure. Der Syrup besitzt schwach saure Eigenschaften; eine Verbindung mit Baryt erhält man, wenn man das rohe Product mit Wasser auskocht und die Lösung mit kohlensaurem Baryt sättigt; beim Verdunsten giebt das Filtrat warzige körnige Krystalle, während die Mutterlauge rissig eintrocknet. Die Analyse des Salzes sowie die der aus ihm abgeschiedenen öligen Säuren führte zu keiner annehmbaren Formel. *(Ber. ch. Ges. III. 713.)*

M. Siwvert fand, dass sich Phosphorstangen, welche durch Liegenlassen in Kupfervitriollösung mit einer anscheinend dichten Kupferschicht überzogen worden waren, an der Luft mit Tröpfchen von Phosphorsäure bedeckten, während sich das Kupfer schwach oxydirte. Nach Entfernung des Kupfers zeigten sie sich mit einer dünnen, schwarzen, pulverigen Schicht überzogen, unter welcher der Phosphor noch seine ursprüngliche Durchsichtigkeit zeigte Auch bei jahrelanger Aufbewahrung verkupferten Phosphors unter Wasser behält er seine Durchsichtigkeit *(Zeitschr. ges. Naturw. 1870. 38; D. Industrieztg. 1870. 310.)* — **C. Stürenburg** giebt Beiträge *zur Kenntniss der Silbersalze.* Sättigt man eine ziemlich concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber in der Wärme mit Jodsilber, so krystallisirt beim Erkalten ein Salz, $2AgNO_6 + 2AgJ$, heraus (gef. 58,01 und 58,12 p. c. AgJ, 28,35 und 28,34 AgO, 13,31 und 13,19 NO_5; ber. 58,02 AgJ, 28,64 AgO und 13,34 NO_5); dasselbe wird, wie auch das von Schnauss beschriebene, $2AgNO_6,AgJ$, durch Wasser sehr leicht und vollständig in Jodsilber und Silbernitrat zersetzt. Behandelt man das Salz mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat, so löst es sich unter Bildung von $2AgNO_6 + AgJ$ auf, welches durch Alkohol aus der Lösung als fein krystallinischer Niederschlag erhalten wird. Wird das Salz $2AgNO_6 + 2AgJ$ mit Wasser behandelt, so scheidet sich das Jodsilber aus; kocht man dann die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, so löst sich ein Theil des Jodsilbers wieder und es entsteht $2AgNO_6 + AgJ$. Beide Salze können sich mit anderen Nitraten verbinden. Löst man in einer concentrirten Lösung von Silbernitrat Jodblei auf, so erhält man die Salze $(4AgNO_6 + 2AgJ) + PbNO_6$ und $(4AgNO_6 + 4AgJ) + 4PbNO_6$: das erstere erhält man durch unvollständiges Sättigen einer kochenden Silbernitratlösung mit Jodblei; aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten wohlausgebildete farblose tetragonale Säulen aus (gef. 36,09 und 35,85 p. c. AgJ, 35,14 und 35,15 AgO, 8,64 u. 8,21 PbO, 20,55 und 20,70 NO_5; ber. 35,74 AgJ, 35,29 AgO, 8,44 PbO und 20,53 NO_5). Es zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung von Jodblei. Durch anhaltendes Kochen mit Jodblei kann es zwar in das zweite Salz übergeführt, dieses aber auf diese Weise nicht rein erhalten werden, weil sich beim Erkalten mit ihm zugleich Silbernitrat und Bleinitrat abscheiden Versetzt man aber eine Lösung, welche beide Salze enthält, mit Alkohol, so fällt vorzugsweise das bleiärmere Salz als farbloser krystallinischer Niederschlag, während das bleireichere Salz in Lösung bleibt und beim Stehen der Lösung allmälig in sehr schönen hexagonalen Prismen krystallisirt (gef. 41,40 und 41,31 p. c. AgJ, 20,23 und 20,29 AgO, 19.39 und 19,46 PbO, 18,79 und 18,84 NO_5; ber. 41,22 AgS, 20,35 AgO, 19,48 PbO u. 18,95 NO_5). Gegen Silbernitrat verhält sich dieses Salz wie $AgNO_6 + AgJ$, es bildet die Verbindung $2AgNO_6 + AgJ$. Vf. betrachtet diese bleihaltigen Salze als Derivate der beiden bleifreien Verbindungen, in welchen $AgNO_6$ durch das Doppelsalz $(AgNO_6 + PbNO_6)$ ersetzt ist. Dieses Doppelsalz, $AgNO_6 + PbNO_6$, besteht wirklich. Es bildet sich, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Blei und salpetersaurem Silber zum Sieden erhitzt und die concentrirte Lösung im Vacuum erkalten lässt, wobei es Krystalle des hexagonalen Systems liefert (gef. 36,69 und 36,63 p. c. AgO, 33,16 und 32,80 PbO, 32,14 u. 32,36 NO_5; ber. 34,59 AgO, 33,10 PbO und 32,31 NO_5). Vom Quecksilber scheinen auch solche Salze zu bestehen; Vf. erhielt ein solches, das nach der Formel $(16AgNO_6 + 8AgJ) + HgNO_6$, zusammengesetzt ist. Diese Salze sind sehr lichtempfindlich und spielen in der Photographie jedenfalls eine bedeutende Rolle. *(Arch. Pharm. CXLIII. 12)* — **F. H. Storer** hat in reinem Xereswein aufgelöstes Blei und daneben Schwefelsäure gefunden und nun untersucht, *welche Salze das schwefelsaure Blei in Weingeist in Lösung erhalten* können. Lösend wirkte essigsaures Ammoniak bei Gegenwart von schwefelsaurem Ammoniak oder freier Schwefelsäure, weinsaures Ammoniak unter denselben Verhältnissen, bernsteinsaures und citronensaures Ammoniak sowie citronensaures Kali; dagegen wurde keine Lösung bewirkt durch Zucker, Schwefelweinsäure, essigsaures Ammoniak, essigsaures Natron mit schwefelsaurem Ammoniak, oxalsaurem Ammoniak und oxalsaurem Kali. *(Vjhrschr. prakt. Pharm. XIX. 400.)* — **C. Rammelsberg** betrachtet das *Zinn als dimorph.* Das geschmolzene Zinn ist vielleicht regulär und hat eine Dichte von 7,29; durch niedere Temperatur geht diese

Form in die viergliedrige über, welche es auch bei der Reduction auf nassem Wege annimmt; in dieser Form beträgt seine Dichte 7,14—7,18. *(Ber. chem. Ges. III. 724.)* — H. Ludwig hat durch L. **Enders** folgende 5 *Kochsalz*proben analysiren lassen. I. aus Dürrenberg, II. aus Artern, III. aus Halle, IV. aus Erfurt, V. aus Luisenhall bei Stotternheim. Sie enthielten kein Brom, aber Spuren Eisenoxyd, ausserdem

	I.	II.	III.	IV.	V.
NaCl	92,642	94,835	92,773	96,941	96,866
MgCl	0,719	0,616	0,865	0,017	0,060
$NaOSO_3$	0,307	0,488	—	0,049	—
$CaOSO_3$	1,632	1,061	1,296	2,093	0,964
$CaOCO_2$	—	—	0,466	—	0,110
HO	4,700	3,000	4,600	0,900	2,000

Die *Salzquelle von Stotternheim* enthielt nach **Enders** u. **Höhn** im Mittel 22,091 p. c. NaCl, 0,003 MgCl, Spuren MgBr, 0,072 $MgOCO_2$, 0,051 $CaOCO_2$, 0,414 $CaOSO_3$; Dichte des Wassers bei 11° 1,1762. *(Arch. Pharm. CXLIII. 20.)* — *C. **Rammelsberg**, die Zusammensetzung des Turmalins. *(Poggend. Ann. CXXXIX. 379 u. 547.)* — F. **Pisani** hat den *Nadorit* analysirt u. ist nicht zu der von Flajolot *(C.-Bl. 1870. 502.)* aufgestellten Formel Sb_2O_3, 2 PbO gelangt, sondern hat gef. 37,40 p. c. Sb_2O_3, 27,60 PbO, 26,27 Pb und 9,00 Cl), woraus sich die Formel (Sb_2O_3, PbO) + PbCl, ergiebt (ber. 36,82 Sb_2O_3, 28,12 PbO, 26,11 Pb u. 8,95 Cl.) Fl. hat also das Chlor übersehen und nur das Blei direct bestimmt. Vf. giebt an, dass der Nadorit nach Fl. flache tafelförmige, an den vier Seiten zugeschärfte Krystalle bildet; Farbe gelblichbraun, durchscheinend, Bruch demantglänzend, Härte ungefähr = 3, Dichte 7,02, Strich gelblich *(vgl. a. a. O.)*. Vor dem Löthrohre auf der Kohle entwickelt der N. Antimonrauch, giebt einen gelben Beschlag und ein ziemlich hämmerbares Metallkorn. Im Glasrohre decrepitirt er, schmilzt dann und giebt ein weisses Sublimat. Mit der mit Kupferoxyd gesättigten Phosphorperle giebt er Chlorreaction. Löst sich vollständig in verdünnter Salzsäure, die Lösung setzt beim Erkalten Chlorbleikrystalle ab und giebt mit Wasser eine starke Trübung. Ein Gemisch von verdünnter Salpetersäure und von Weinsäure löst ihn und giebt mit salpetersaurem Silber einen starken Niederschlag. Er ist das erste bekannte chlorhaltige Antimonmineral und schliesst sich der Formel nach dem Mendipit 2 PbO + PbCl an. Das Mineral, welches ihn nach Fl. begleitet, ist nach Vf. vielleicht ein Gemenge von Bleiniere und Weissbleierz; Vf. hat auf kleinen Stückchen Kryställchen von Weissbleierz gefunden. *(C. r. LXXI. 319.)*

M. **Freytag** hat in Bezug auf den *Einfluss des Zinks auf die Vegetation* gefunden, dass alle Pflanzen Zink aufnehmen, wenn es ihnen geboten wird, aber durch dasselbe in ihrem Wachsthum nicht gestört werden; die Samen enthalten so wenig von dem Metalle, dass sie ohne Bedenken genossen werden können. *(Vjhrsschr. prkt. Pharm. XIX. 427.)* — F. **Calvert** hat bei der *Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf Eiweisssubstanzen und Abkömmlinge solcher* nicht allen in ihnen enthaltenen Stickstoff erhalten. Bei den Versuchen wurde in eine Lösung von reinem Chlorkalk von bekanntem Gehalte (z. B. 5,476 unterchloriger Säure), die sich in einer Flasche von 200 C.-C. Inhalt befand, die Substanz eingetragen (z. B. 100 C.-C. Lösung gereinigten Leimes mit 1,5 Grm. Substanz), worauf sich ein Gas entwickelte, das aus Stickstoff mit Spuren chlorhaltiger Verbindungen bestand. Das Gas wurde mit etwas Aetznatron gewaschen, getrocknet und sein Vol. bestimmt. Gleichzeitig trübte sich die Lösung unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk. Die Zersetzung geht erst in 5—6 St. zu Ende. Es ergab sich dabei auf 100 Grm.

Substanz	Leim	Eiweiss	Caseïn	Wolle	Seide
N-entwicklung	5,391	7,810	6,210	7,810	6,900
N-gehalt	15,7	15,7	15,8	17,7	17,6

Vf. will die anderen Zersetzungsproducte untersuchen. *(C. r. LXXI. 322;* vergl. *C.-Bl. 1870. 438.)* — **Jouglet** empfiehlt zur *Abhaltung von Staub von den Luftwegen* bei Arbeitern, welche sich in staubiger Atmosphäre (Blei, Kupfer, Quecksilber, Glas) aufhalten, das Tragen von Respiratoren aus Watte. *(C. r. LXXI. 331.)* — **F. C. Calvert**, Anwendung der Phenylsäure gegen Infectionskrankheiten. *(C. r. LXXI. 321.)* — ***W. Stein**, Zur chemischen Erkennung der Zeugfarben; die gelben Farben. *(Polyt. C.-Bl. 1870. 1055.)* — Literarische Notizen über Stabeisenerzeugung (Jahr 1869). *(B. u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 263.)* — **De Vial**, Berg- und hüttenmännische Notizen aus Mexiko, Fortsetzung. *(B. u. hüttenm. Ztg. XXIX. 26.)* — **C. F. A. Jahn**, Die Perrot'schen Muffelöfen mit Gasheizung. *(Polyt. C.-Bl. 1870. 1050.)* — Irwin's Lampe zum Brennen von Mineralölen. *(Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 265.)*

Ueber den schädlichen und giftigen Einfluss der Theerfarben,

von
Dr. H. Eulenberg und Dr. H. Vohl.

Bei der Beurtheilung des schädlichen Einflusses der Theerfarben hat man immer zu unterscheiden, ob die Substanzen, aus denen die Farben hergestellt worden, giftig sind, ob etwa durch fehlerhafte Bereitungsweise schädliche Substanzen daran haften geblieben sind, ob ferner der Farbstoff an und für sich giftig ist und endlich ob bei der Application dieser Farben gesundheitsschädliche Stoffe als Beize zur Anwendung gekommen sind. Von diesem Gesichtspunkte aus haben Vff. ihre Untersuchungen angestellt.

1. *Anilinfarbstoffe.* Diese können sämmtlich giftige Wirkungen ausüben, wenn sie noch unverändertes Anilin enthalten, welches giftig ist. Hierauf werden sich manche der beobachteten Vergiftungsfälle zurückführen lassen. Derartige Verunreinigung findet in der Regel statt, wenn die Farbstoffe in amorphem Zustande, in Teigform oder in Lösung angewendet werden, wogegen krystallisirte Anilinfarben viel eher als rein angesehen werden dürfen, wenn auch nicht immer mit Sicherheit. Ferner kommt bei den Anilinfarben in Betracht, dass die zu ihrer Bereitung angewendeten Oxydationsmittel (Arsensäure, salpetersaures Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid, auch Chlorzinn, Chlorzink, Antimonchlorid, Bleisuperoxyd) mehr oder weniger giftig sind, und dass, wenn eine Verunreinigung mit diesen Substanzen vorliegt, eine Vergiftung mit den betreffenden Metallsalzen eintreten kann. Ausserdem sind viele Anilinfarben Verbindungen verschiedener, aus dem Anilin stammender Basen mit giftigen Substanzen (Arsensäure, arseniger Säure, Pikrinsäure) und in diesem Falle würde die Farbsubstanz selbst als giftig betrachtet werden müssen. Namentlich ist es die Pikrinsäure, welche in neuerer Zeit häufig mit verschiedenen Farben verbunden wird. (Jodanilingrün, pikrinsaures Rosanilin und Mauvanilin.) Endlich benutzt man auch als Beizmittel oft giftige Stoffe und unter diesen leider vorzugsweise das arsensaure Natron, da Stoffe, welche unter dessen Mitwirkung gefärbt werden, brillanter und feuriger sind, als solche mit anderen Beizen. Gewisse Anilinfarben können alle genannten Mängel zusammen besitzen. Andrerseits können aber auch Farben verschiedener Fabriken sehr verschiedene Vergiftungssymptome hervorrufen. Zu beachten ist auch, dass ausser den reinen Anilinfarben gegenwärtig auch solche in den Handel kommen, welche aus mit Farbe gesättigten Rückständen der Anilinfarbefabriken bereitet werden. Diese kommen meist in Teigform vor und können nie arsenfrei sein. Sie sind verhältnissmässig billig und brillant (wegen des Arsens) und werden für geringere Wolle oder gemischte Stoffe, sowie auch zur Darstellung von Tapeten benutzt Daher wird man in Zukunft nicht mehr bloss den grünen Tapeten eine sanitätspolizeiliche Aufmerksamkeit zu schenken haben. Gerade wegen ihrer Billigkeit findet diese Färbemasse gegenwärtig die verschiedenste und ausgebreitetste Anwendung (hölzerne Spielsachen, wie Flöten und Schalmeien für Kinder, die rothe Farbe des Holzes der Phosphorzündhölzchen, sogar Conditoreiwaaren, Bonbons, Drops etc.). Ueberhaupt kann man von vorn herein annehmen, dass, je niedriger die so gefärbten Gegenstände im Preise stehen, die rothe Farbe derselben aus einer schädlichen Quelle stammt. Endlich verdienen auch die transparenten meist rothgefärbten Gegenstände aus Kautschuck Aufmerksamkeit. Vff. erwähnen hierbei, dass auch Murexid zum Färben solcher Waaren benutzt wird.

2. *Arsenikalisches Anilingrün mit Pikrinsäure.* Vff. gedenken namentlich eines wollenen Stoffes, der prachtvoll grün gefärbt und mit schwarzen Streifen versehen war. Er wird zur Zeit namentlich in Sachsen fabricirt und ist nach einer Analyse der Vff. sowohl pikrinsäure- als auch arsenhaltig. Erstere wurde nachgewiesen durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure, theilweises Abstumpfen mit Ammoniak und Versetzen mit Chlorkalk, worauf der charakteristische furchtbar stechende Geruch von Chlorpikrin auftritt; ferner Versetzen der theilweise neutralisirten Flüssigkeit mit essigsaurem Kali, wodurch man nach einiger Zeit gelbe Nadeln von pikrinsaurem Kali erhielt. Zur Nachweisung der Arsensäure wurde der salzsaure Auszug mit metallischem Kupfer zum Sieden erhitzt, welches sich mit einem grauen metallischen Ueberzug bedeckte, der beim Erhitzen über der Lampe sich als Arsen charakterisirte. Da das Arsen meist als Arsensäure in den Stoffen vorhanden ist, so kann es bei geringen Mengen übersehen werden, ausserdem muss das Kochen der Flüssigkeit mit Kupfer wenigstens 15 Minuten lang fortgesetzt werden, da der Abscheidung des metallischen Arsens eine Reduction zu arseniger Säure vorausgehen muss. Vff. sind der Ansicht, dass auch ein in neuerer Zeit von Weickert (*Schmidt's Jahrb. 1869. 107.*) mitgetheilter Fall von localer Vergiftung durch „arsenfreies“ Anilingrün doch wohl nur auf einen übersehenen Arsengehalt dieser Farbe zurückzuführen sein dürfte. Vergiftungen dieser Art sind beim Verarbeiten derartig gefärbter Gegenstände beobachtet werden. Sie bestehen in einer Entzündung der Haut, worauf sich Blasen bilden, die dann zum Theil platzen und eine eiterige Flüssigkeit entleeren, zum Theil trocknen und Krusten von verschiedener Dicke und Färbung hinterlassen. Es geschieht meistens an den Händen, aber auch am Gesicht haben sich derartige Affectionen gezeigt, jedenfalls durch Uebertragung des Staubes beim Arbeiten mit den Stoffen.

3. *Phenylfarben.* a) *Rosolsäure* ist an sich nicht giftig, doch ist sie häufig mit Phenylsäure verunreinigt und wirkt dann natürlich nachtheilig; b) *Corallin* oder *Paeonin* kommt entweder als rothbraune Masse oder als Pulver mit canthariden grünem Reflex vor. Es besitzt, wie Vff. in Uebereinstimmung mit Guyot *(C.-Bl. 1870. 116.)* angeben, an sich keine giftigen Wirkungen. Allein man kann doch nicht behaupten, dass es im Allgemeinen unschädlich sei, weil es in verschiedener Weise verunreinigt sein kann. Da das Corallin nämlich durch Behandeln der Rosolsäure mit Ammoniak unter hohem Drucke und bei hoher Temperatur dargestellt wird, so ist die Möglichkeit einer Anilinbildung aus der in der Rosolsäure enthaltenen Phenylsäure nicht ausgeschlossen; aus demselben Grunde kann es auch durch Phenylsäure verunreinigt worden sein. Ferner benutzt man zur Befestigung des Farbstoffes auf Wolle wiederum arsensaures Natron als Beize und deshalb gilt vom Corallin im Allgemeinen dasselbe, was von den Anilinfarben gesagt ist. c) *Azulin*, ein blauer Farbstoff, der durch Erhitzen eines Gemenges von Anilin, Corallin und Rosolsäure dargestellt wird, kann ebenfalls als Verunreinigung unzersetztes Anilin und Phenyl enthalten. Im reinen Zustande ist er unschädlich; als Beize dient Alaun. d) *Corallingelb* ist dieselbe Substanz wie das rothe Corallin, nur mehr orangeroth; daher gilt von ihm dasselbe, was vom Corallin gesagt ist. e) *Gelber Farbstoff von* Vohl. Dieser wird durch Erhitzen von Phenylsäure mit getrockneter pulvriger Arsensäure und nachträglichem Zusatz von Essigsäure, Lösen in Wasser und Fällen des Filtrats mit Kochsalz dargestellt. Das Product ist eine Säure, welche durch Binden an Baryt und Zersetzen des Salzes mittels Schwefelsäure gereinigt wird. Die reine Substanz bildet braunrothe, lebhaft glänzende Blättchen; sie färbt bei Gegenwart von kohlensauren und kaustischen alkalischen Erden Wolle und Seide vom dunkelsten Roth bis zum zartesten Hellroth, für sich allein gelb in den verschiedensten Nüancen. Dieser Farbstoff kann, wie aus der Bereitung hervorgeht, leicht mit Arsenverbindungen sowie mit noch überschüssiger Phenylsäure verunreinigt werden; allein auch schon für sich ist er giftig und sollte daher gänzlich aus der Technik entfernt werden. f) *Pikrinsäure* ist an und für sich ein stark wirkendes Gift und kann ausserdem noch Oxalsäure enthalten, welche sich bei ihrer Darstellung immer nebenher bildet. Ihre Anwendung in der Färberei sowie in der Ernst- und Lustfeuerwerkerei ist eine sehr grosse, namentlich auch wird Seide nach dem Beizen mit Pikrinsäure durch ein Bleibad genommen, wodurch schwer lösliches pikrinsaures Bleioxyd entsteht. Man erstrebt dadurch eine Gewichtszunahme („Schweren") der Seide, was früher nur bei der schwarzen Seide möglich war. Die Pikrinsäure kommt nicht nur bei Gelb und Grün, sondern auch bei Hellbraun, Orange und Hochroth vor. Auch Nähseide wird mit Blei beschwert. g) *Pikraminsäure*, ein Derivat der Pikrinsäure, durch reducirende Mittel (Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium) daraus dargestellt. Erzeugt in grösseren Gaben nur Durchfall, bei kleinen und lange fortgesetzten Gaben dagegen tritt schliesslich eine vollständige Pikrinsäurevergiftung ein, indem sich aus ihr Pikrinsäure regenerirt.

Es geht hieraus hervor, dass die Lehre von den Theerfarben für die Medicinal- und Sanitätspolizei von erheblicher Wichtigkeit ist. (*Polyt. Journ. CXCVII. 62.*)

Ueber die Constitution des Amygdalins und der Amygdalinsäure,

von

H. Schiff.

Betrachtet man die Glykose als den ersten Aldehyd des Mannits, so lässt sich wie für das Salicin, Populin und Helicin (*C.-Bl. 1870. 478.*) für das Amygdalin der Formel

$$C_6H_7\left\{\begin{matrix}O\\(OH)_4\\O\end{matrix}\right. \qquad C_6H_7\left\{\begin{matrix}(OH)_3\\O\\O\end{matrix}\right. \qquad C_7H_6\left\{\begin{matrix}O\\CN\end{matrix}\right.$$

aufstellen, wofür der Vf. abgekürzt $C_{12}H_{14}O_4\left\{\begin{matrix}(OH)_7\\C_6H_7.CN\end{matrix}\right.$ schreibt. Diese Formel erklärt sowohl die Spaltung des Amygdalins in Glykose, Blausäure und Bittermandelöl, als auch die Beziehungen zwischen Amygdalin und Amygdalinsäure, sowie endlich die Bildung der Mandelsäure (Formobenzoësäure) und findet ausserdem in den gleich zu beschreibenden Acetyl- und Benzoylderivaten ihre Bestätigung.

In den Glykosiden lässt sich der Wasserstoff der Hydroxyle des Glykoseantheils leicht durch ein Säureradical ersetzen. So auch hier. Entwässertes Amygdalin löst sich mit Leichtigkeit in warmem Acetanhydrid auf. Aether löst aus dem Producte eine Substanz, welche nach dem Eindunsten des Aethers und Versetzen mit Wasser als ein weisser, beim Auswaschen mit Wasser rasch krystallinisch werdender Niederschlag erscheint:

Heptacetylamygdalin. $C_{13}H_{14}O_4\begin{cases}(O.C_2H_3O)_7\\ C_7H_6.CN\end{cases}$ (gef. 54,2 C, 5,6 H; ber. 54,3 C, 5,4 H). Bei der Zersetzung mit Magnesia erhielt man Zahlen, welche 40,5 und 40,3 p. c. Acetyl entsprachen, während die Formel 40,1 verlangt (vergl. *(C.-Bl. 1870. 489.)*; unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether; wird mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte rosenroth wie Amygdalin, und zersetzt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Essigsäure und die Spaltungsproducte des Amygdalins. Ausser diesen entstanden noch andere Substitutionsproducte, welche nicht näher untersucht wurden: jedenfalls *Tri-*, *Tetra-* und *Pentacetylamygdalin*; alle drei in Aether unlöslich; Hexacetamygdalin in Aether ziemlich löslich.

Bei der Behandlung von entwässertem Amygdalin mit Benzoylchlorür erhält man ebenfalls Substitutionsproducte und zwar je nach der Temperatur, höhere oder niedere. Bei 70—80° wurde eine Verbindung erhalten, welche sich als ein Gemenge von Di- und Tribenzoylamygdalin auswies (gef. 62,7 C, 5,1 H; ber. für Dib. 61,4 C und 5,2 H; für Trib. 63,9 C, 5,0 H).

Dass die bei der normalen Spaltung des Amygdalins als Bittermandelöl auftretende Gruppe im A. selbst nicht schon in Form von Benzoyl, C_7H_5O, enthalten gedacht werden kann, ergiebt sich aus dem Verhalten des A. gegen Phosphorpentachlorid, Brom und Alkalien. Im ersteren Falle beobachtet man den charakteristischen Geruch des Chlorcyans, nicht aber den des Bittermandelöls; Chlorbenzoyl entsteht nicht, sondern nur eine harzige Masse, aus welcher sich das braune Oel, eine Gemenge von $C_7H_6Cl_2$ (Chlorobenzol) und $C_7H_5Cl_3$ (Benzotrichlorid) abscheiden lassen. Dasselbe ist neutral, entwickelt beim Erwärmen mit Silberoxyd oder gelbem Queeksilberoxyd sogleich Bittermandelöl. Auch bei Monate langem Stehen an der Luft bildet sich darin keine Benzoësäure. Wäre Benzoyl in dem Amygdalin präexistirend, so hätte sich bei der Einwirkung von Chlorphosphor Benzoylchlorid bilden müssen. In der That verhalten sich so die vorher erwähnten Benzoylamygdaline. — Brom giebt mit A. ein braunes Oel, welches sich bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt, ohne dass Benzoësäure entsteht; die Benzoylamygdaline dagegen liefern mit Brom und Wasser nach einigen Tagen Benzoësäure. — Alkalien geben mit A. nur Amygdalinsäure, dagegen mit den Benzoylamygdalinen sehr leicht Benzoate.

Die Entstehung des Chlorobenzols liesse sich noch erklären, wenn man in dem A. Benzaldehyd (Bittermandelöl) als präexistirend annehmen wollte; der Vf. zeigt jedoch durch das Verhalten des A. gegen primäre Monamine, dass diese Annahme nicht zulässig ist. Durch frühere Untersuchungen hat er nachgewiesen, dass primäre Monamine sich mit Aldehyden leicht umsetzen und Anilide erzeugen, welche ziemlich resistent sind und jedenfalls der Einwirkung des heissen Wassers widerstehen. Eine Verbindung dieser Art, welche dem Benzaldehyd entsprechen würde, entstand indess nicht, als man A. mit Anilin erwärmte.

Ist hiernach im A. weder Benzoyl noch Benzaldehyd vorhanden, so scheint nur die oben gegebene Formel geeignet die Umsetzung des Amygdalins zu erklären. Zunächst wird die Spaltung in Zucker und *Hydrocyan-Benzaldehyd*, $C_7H_6\begin{cases}OH\\ CN\end{cases}$, verständlich, welch letzterer sich schon mit warmem Wasser zu Blausäure und Bittermandelöl zersetzt. Bei Behandlung des A. mit verdünnter Salzsäure unterhalb der Siedetemperatur entstehen zunächst ebenfalls Glykose und Hydrocyanbenzaldehyd, aber die Salzsäure wirkt zugleich auf das Cyan des letzteren und es bildet sich Mandelsäure

$$C_7H_6\begin{cases}OH\\ CN\end{cases} + 2H_2O + HCl = C_7H_6\begin{cases}OH\\ CO.OH\end{cases} + NH_4Cl.$$

Wird endlich A. mit Substanzen behandelt, welche nur auf das Cyan wirken, ohne die Spaltung zu veranlassen, z. B. Baryt oder Kalkwasser, so bleibt die entstehende Mandelsäure mit der Glykose verbunden und es entsteht *Amygdalinsäure*:

$$\begin{matrix} C_6H_7O\begin{cases}(OH)_4\\ O\end{cases} \\ C_6H_7O\begin{cases}(OH)_3\\ O\end{cases} \\ C_7H_6\{CO.OH.\end{matrix}$$

Zwar unterscheidet sich diese für die Amygdalinsäure aufgestellte Formel von der von Wöhler und Liebig angenommenen durch ein Plus von $^1/_2H_2O$; Vf. zeigt aber durch eine Vergleichung der von Wöhler und Liebig gegebenen analytischen Resultate, dass sich obige Formel ganz gut, ja sogar besser mit denselben vereinigen lasse. Sollte weniger Wasser angenommen werden, so könnte dies nur auf Kosten der Hydroxyle der Glykose geschehen. Allein dem widerspricht die Thatsache, dass sich in der Amygdalinsäure alle sieben Hydroxylwasserstoffe durch Acetyl vertreten lassen.

Heptacetylamygdalinsäure, $C_{13}H_{14}O_4\begin{cases}(OC_2H_3O)_7\\ C_7H_6.CO_2H\end{cases}$, nämlich entsteht, wenn man Amygdalinsäure, mit überschüssigem Acetanhydrid zuerst im Wasserbade und dann einige Stunden lang am Rückflusskühler im Sieden erhält. Das Product, von überschüssigem Anhydrid befreit, giebt eine terpentinartige Masse von eigenthümlichem Honiggeruch, welche mit Wasser durchknetet, fest wird und dann in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt durch Wasser als ein weisses, stärkemehlartiges Pulver abgeschieden wird. In Wasser unlöslich, in Aether ziemlich, in heissem Alkohol sehr leicht löslich; stets amorph; schmilzt bei 110° zu einer gelben durchscheinenden Masse, giebt später Essigsäure ab u. erstarrt glasartig. Die weingeistige Lösung entwickelt auf Zusatz von Schwefelsäure schon bei

gelinder Wärme Essigäther. Die Zusammensetzung wurde constatirt durch die Elementaranalyse (gef. 52,8 C, 3,6 H; ber. 53,0 C, 5,5 H), sowie durch analytische Zersetzung mittels Magnesia, Normalkali (volumetrisch) und Baryt.

Tetracetamygdalinsäure, $C_{12}H_{14}O_4\left\{\begin{matrix}O.(C_2H_3O)_4(OH)_3\\C_7H_6.CO_2H\end{matrix}\right.$ + H_2O (gef. 50,77 C, 5,73 H; ber. 50,75 C, 5,74 H); entsteht, wenn man Amygdalinsäure mit einer zu vollständiger Lösung hinreichenden (allmälig zuzusetzenden) Menge von Acetanhydrid etwa 10 Stunden lang bei 70—80° erhält und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt; die weisse harzige Masse wird noch zweimal mit wenig Wasser durchgeknetet, dann in wenig Alkohol gelöst, die Lösung bis zum Syrup verdunstet und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Vollkommen weisse, silberglänzende, blättrige spröde Glasmasse. Das Wasser entweicht erst bei 100°. Die Tetracetamygdalinsäure ähnelt der Amygdalinsäure insofern, als sie an der Luft Wasser anzieht und klebrig wird, ohne jedoch zu zerfliessen; löslich in Wasser, viel löslicher in Aether und Alkohol. (*Ann. Chem. Pharm. CLIV. 337.*)

Ueber Nitroverbindungen;

von

A. Engelhardt und P. Latschinoff.

Die Vff. haben verschiedene bekannte Nitro- und Chlorsubstitutionsproducte des Phenols und Benzols dargestellt und namentlich deshalb genauer untersucht, um den Einfluss zu erkennen, welchen der Eintritt einer oder mehrerer Nitrogruppen auf die Eigenschaften der Verbindungen ausübt. Sie wollen durch diese Untersuchungen darthun, dass das „Gesetz der Metalepsie, nach welchem sich die chemische Function einer Verbindung bei einer metaleptischen Vertretung nicht ändere", nicht zutreffend ist, dass vielmehr jede in irgend eine Verbindung eintretende Nitrogruppe schon diesen Einfluss zeigt, und je nach der Zahl, in welcher sie in den betreffenden Körper eintritt, verschiedene Nitrokörper mit verschiedenem chemischen Charakter entstehen können.

Die Art u. Weise dieses Einflusses der Nitrogruppe lässt sich specieller dahin definiren, dass bei der Vertretung von Wasserstoff in organischen Verbindungen durch die Nitrogruppe, der Charakter der letzteren ebenso geändert wird, wie in Folge einer Vereinigung mit Sauerstoff (z. B. Nitroform, $CH(NO_2)_3$, welches sich ganz wie eine Säure verhält). Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen hat die Nitrogruppe die Bedeutung, dass sie den entgegengesetzten Einfluss der grossen Zahl von Kohlenstoffatomen, welche den besonderen und eigenthümlichen Charakter der aromatischen Verbindungen bedingen, paralysirt: „Die aromatischen Nitroverbindungen haben den Charakter fetter Verbindungen." Dieser Einfluss der Nitrogruppe in den aromatischen Kohlenwasserstoffen wird erst deutlich bemerkbar, wenn in denselben bereits der Wasserstoff z. B. durch Chlor vertreten ist, welches dann durch den Eintritt der Nitrogruppe seinen passiven Charakter verliert.

Nitrophenole und Nitrobenzole. Das Phenol, C_6H_5OH, verhält sich wie ein Alkohol; seine alkoholische Natur wird charakterisirt durch seine Unlöslichkeit in kohlensauren Basen, seine Unfähigkeit, wahre Salze zu bilden und endlich dadurch, dass bei der Einwirkung von PCl_5 phosphorsaures Phenol entsteht. Diese Reaction ist charakteristisch für alle alkoholischen Wasserstoff enthaltenden Körper, welcher dabei in Form von HCl austritt. (Das Kresol verhält sich gegen PCl_5 in derselben Weise, vergl. Anna Wolkow, *C.-Bl. 1870. 454.*) Um nun die Anzahl der Nitrogruppen zu bestimmen, bei welchen der alkoholische Wasserstoff einen sauren Charakter annimmt, mussten die Nitroverbindungen des Phenols der Einwirkung von PCl_5 unterworfen werden. Die beiden Mononitrophenole (das Orthonitrophenol sowie das flüchtige Nitrophenol geben beide Verbindungen von der Zusammensetzung $[C_6H_4(NO_2)]_3PO_4$, ein Zeichen, dass der darin enthaltene Wasserstoff sich noch wie alkoholischer Wasserstoff verhält. Obwohl hiernach die Mononitrophenole schon den Charakter einer Säure tragen, indem sie kohlensaure Salze zersetzen und Metallverbindungen einen salzartigen Charakter geben, so ist doch der Einfluss von NO_2 zur *vollständigen* Umwandlung des alkoholischen Charakters des Phenolwasserstoffs zu einem vollständig sauren noch nicht hinreichend.

Nitrochlorbenzol. Das Chlor im Chlorbenzol, C_6H_5Cl, ist völlig passiv; aber schon der Eintritt von einem NO_2 macht es bereits weniger passiv, indem es den Einfluss des Kohlenstoffs schwächt: noch activer wird es beim Eintritt zweier Gruppen. Festes α-Nitrochlorbenzol und flüssiges Nitrochlorbenzol wurden mit Sodalösung und Aetznatron drei Tage lang auf 130° erhitzt. In beiden wurde das Chlor durch Hydroxyl vertreten: die feste α-Verbindung gab Orthonitrophenol, die flüssige β-Verbindung flüchtiges Nitrophenol.

Nitrodichlorbenzol wurde mit Aetznatron behandelt, doch zeigte sich beim Kochen am Rückflusskühler nur eine kaum bemerkbare Zersetzung, während mit der Mischung beschickte geschlossene Röhren bei 150° sämmtlich explodirten.

Dinitrophenol und Dinitrochlorbenzol. Ersteres giebt mit Basen wahre Salze und setzt sich mit PCl_5 nicht zu einer dem phosphorsauren Nitrophenol entsprechenden Verbindung um, sondern giebt damit Dinitrochlorbenzol, $C_6H_3(NO_2)_2Cl$, dessen Schmelzpunkt 50°, sp. G. 172, bei 18°, ist. Dasselbe zersetzt sich mit Soda und giebt das Natriumsalz des Dinitrophenols, aus dem man das Dinitrophenol selbst in charakteristischen farrenkrautähnlichen, bei 114° schmelzenden Blättchen abscheiden kann. Dieses Verhalten des Dinitrophenols sowie des daraus entstehenden Dinitrochlorbenzols zeigt, dass unter dem Einflusse zweier Gruppen NO_2 der alkoholische Wasserstoff des Phenols weit saurer wird als unter dem nur einer.

Dinitrodichlorbenzol. Nach JUNGFLEISCH's Methode wurden zwei isomere Dinitrodichlorbenzole erhalten, das eine bei 104°, das andere bei 101° schmelzend. Jenes zersetzte sich beim Kochen mit Soda leicht u. vollständig und gab ein Natronsalz von der Zusammensetzung $C_6H_2Cl(NO_2)_2NaO + 3\,H_2O$, aus welchem Dinitrochlorphenol mit allen von FAUST und SAAME angegebenen Eigenschaften *(C.-Bl. 1870. 332.)* abgeschieden werden konnte; ferner wurde bei der Behandlung mit Ammoniak ein Amid (Dinitrochloranilin — nicht analysirt) erhalten. Das zweite isomere bei 101° schmelzende Product gab ein leicht lösliches Natrium- und ein Bariumsalz, $C_6H_2Cl(NO_2)OBa + 1\frac{1}{2}\,H_2O$, welches in gelben Nadeln krystallisirt. Aus beiden liess sich Dinitrochlorphenol abscheiden. Diese Versuche zeigen: „*dass zwei Nitrogruppen in dem Dichlorbenzol nur 1 At. Cl activ machen.*"

Trinitrophenol (Pikrinsäure) und *Trinitrochlorbenzol* (Pikrylchlorür). Die sauren Eigenschaften der Pikrinsäure sind hinlänglich bekannt und auch das Chloranhydrid (Pikrylchlorür) enthält actives Chlor, denn es tauscht (nach PISANI) beim Kochen mit Wasser das Chlor gegen HO aus, indem es Pikrinsäure und Salzsäure giebt.*)

Ferner setzt es sich nach PISANI mit Ammoniak in Pikramid um, was auch CLEMM *(a. a. O.)*, sowie die Vff. bestätigen,

Die Nitroverbindungen des Phenols lassen sich hiernach in Bezug auf ihr Verhalten gegen PCl_5 sowie auch bezüglich der Eigenschaften ihrer Chloranhydride und Amide in folgende Reihen gruppiren:

	Chloranhydride.	*Amide.*
Phenol	Chlorbenzol	Anilin
Orthonitrophenol	α-Nitrochlorbenzol	β-Nitranilin von HOFMANN
flüchtiges Nitrophenol	β-Nitrochlorbenzol	
Dinitrophenol	Dinitrochlorbenzol	Dinitranilin
Trinitrophenol	Trinitrochlorbenzol	Trinitranilin.

(Z. Chem. [2]. VI. 225.)

Ueber die Ursache der elektrischen Wirkungen, welche durch die Berührung von Metallen mit destillirtem Wasser entstehen;

von

BECQUEREL.

Wenn man zwei Achatschalen mit destillirtem Wasser füllt, dieses durch einen Streifen Filtrirpapier verbindet und in jedes ein Stück chemisch reiner Kohle taucht, so zeigt sich an einem mit den Kohlen verbundenen Galvanometer keine Wirkung.

*) Nach CLEMM geschieht dies nicht *(C.-Bl. 1870. 443)*. Die Vff. haben indess, nachdem ihnen CLEMM's Mittheilungen bekannt geworden sind, den Versuch mit reinen, krystallisirten und analysirten Producten wiederholt und beim Kochen mit Wasser wiederum Pikrinsäure erhalten.

Wird die Kohle aber in einem verschlossenen Platingefässe bis zur Rothgluth erhitzt und nach dem Erkalten wieder in das Wasser gebracht, so zeigt sie sich mehr oder weniger negativ, je nachdem sie stärker oder schwächer erhitzt war. Dies erklärt sich daraus, dass die Kohle, wenn sie Luft absorbirt hat, langsam Kohlensäure entwickelt, durch welchen chemischen Process die Kohle negativ und das Wasser positiv wird. — Zwei Stäbe aus geschmolzenem Platin, aus demselben Stück bereitet und so gleichmässig wie möglich hergestellt, geben unter den angeführten Umständen keinen Strom, woraus folgt, dass entweder die Stäbe völlig depolarisirt sind, oder dass sie zwei gleiche und entgegengesetzte Ströme hervorrufen, infolge eines an ihnen haftenden gleichen und gleichvertheilten Gases. Wenn man aber den einen Stab einem Wasserstoffstrome aussetzt, so verhält er sich nachher in Berührung mit Wasser negativ; Sauerstoff bringt den umgekehrten Effect hervor. Sättigt man das Metall an seiner Oberfläche successive mit beiden Gasen, so wird es auch negativ, woraus folgt, dass es mehr Wasserstoff als Sauerstoff absorbirt. Diese Resultate dienen zur Erklärung der folgenden Erscheinungen.

Wenn man einen Platindraht einige Minuten lang auf 100° erhitzt, so wird er negativ; setzt man die Erhitzung eine halbe Stunde lang fort, so wird er in der Regel positiv. Wenn man nur einige Augenblicke lang bis fast zur Rothgluth erhitzt, so wird er wieder negativ; positiv dagegen, wenn man die Erhitzung bis zur Weissgluth steigert. Durch Eintauchen in siedendes Wasser verliert der Draht seine Polarität ziemlich ganz. Wir wissen nach dem Obigen, dass Platin, welches Wasserstoff absorbirt hat, negativ ist; diese Eigenschaft muss es demnach bis zur Rothglühhitze bewahren. In diesem Augenblicke ist die Capillarattraction des Wasserstoffs zum Platin aufgehoben und das Gas entweicht. Während des Erkaltens absorbirt das Metall Luft, wodurch es positiv wird, während das Wasser negativ ist. Platin, welches Sauerstoff absorbirt hatte, giebt die umgekehrten Erscheinungen, wenn man es zuerst mehr oder weniger lange auf 100°, dann zur Dunkelrothgluth und zuletzt bis zur Weissgluth erhitzt. Es lassen sich diese Erscheinungen nur erklären, wenn man annimmt, dass der Wasserdampf der Luft oder das Wasser selbst durch das Metall bei einer mehr oder weniger hohen Temperatur zersetzt wird u. dass eine Differenz zwischen der Wasserstoff- und Sauerstoffabsorption besteht je nach der Dauer der Erhitzung. Man könnte nach bekannten Beobachtungen v. Deville annehmen, dass das Platin beim Erhitzen aus der Flamme Gase absorbirt und daher seine Polarität rühre. Wenn dies indess auch der Fall ist, so kann doch hierin nicht die einzige Ursache liegen; denn der Vf. schloss das Platin in eine Glasröhre ein, pumpte aus derselben die Luft und erhitzte, worauf das Metall nach dem Erkalten sich ebenfalls negativ zeigte. Hier kann also nur die geringe Menge Wasserdampf, welche noch in der Röhre vorhanden war, die Polarisation bewirkt haben. Ferner wurde ein anderer Versuch der Art ausgeführt, dass man das Metall in der Luft nicht mittels einer Lampe, sondern durch ein Brennglas erhitzte, wodurch es negativ wurde, während es vor dem Versuche neutral war. In diesem Falle kann der Wasserstoff nur aus dem atmosphärischen Wasserdampfe herrühren oder aus dem an der Oberfläche des Platins haftenden Wasser, welches in Folge der Wärme und unter der Einwirkung des Metalls zersetzt wird. Sauerstoff und Wasserstoff werden nun durch das Metall in ungleichen Mengen absorbirt, wie dies oben gezeigt ist. Wenn die Erhitzung dagegen längere Zeit fortgesetzt wird, so kehrt sich die Wirkung um, weil der Wasserstoff dann ausgetrieben wird.

Diese Erscheinungen sind die Wirkungen so geringer Mengen von Gasen, dass eine Auffangung und eine chemische Untersuchung derselben rein unmöglich ist. Die galvanometrische Prüfung besitzt eine so ausserordentliche Empfindlichkeit, dass man damit Spuren von Substanz nachweisen kann, welche auf den gewöhnlichen Wegen der chemischen Analyse aufzufinden nicht gelingt. Hierin gleicht diese Methode der Spectralanalyse. Um eine Idee von der hohen Empfindlichkeit derselben zu geben, erinnert der Vf. daran, dass, wie er vor Zeiten schon nachgewiesen, durch 20000 Entladungen einer elektrischen Batterie von ein Meter Oberfläche, welche bis auf 11 Mmtr. Schlagweite geladen war, erst 1 Milligr. Wasser zersetzt werden würde. Wenn man nun bedenkt, dass die durch eine so geringe Menge Elektricität, wie man durch Reiben eines Schellackstabes entwickeln kann, zersetzte Wassermenge schon genügt, um zwei Metallplatten ziemlich stark zu polarisiren, so begreift man, dass zu derartigen Wirkungen in der That Spuren von Gas ausreichen, welche für unsere directe Beobachtung nicht wahrnehmbar sind. Dies wird auch noch durch folgenden Versuch bestätigt. Wenn man einen von zwei nicht polarisirten Platinstäben einige Augenblicke den Dämpfen von Jod aussetzt und dann

wieder in das Wasser bringt, so ist die Wirkung stark positiv, was nur durch Bildung von Jodwasserstoffsäure auf Kosten einer nicht wahrnehmbaren Menge Wasser erklärt werden kann.

Gold, Palladium und Iridium verhalten sich wie Platin, doch mit einigen Unterschieden, die durch die Natur dieser Metalle, sowie durch ihre absorbirenden Eigenschaften bedingt sind. Wenn man Platin und Gold, die man vorher auf die angegebene Weise völlig depolarisirt hat, einander in destillirtem Wasser gegenüber stellt, so zeigt das Galvanometer keinen Ausschlag im Widerspruche mit der Annahme einiger Physiker. Hierdurch wird bestätigt, dass die Ursache der Elektricitätsentwickelung nicht in dem blossen Contact der Metalle mit dem Wasser gesucht werden kann, sondern, den Principien der chemischen Theorie des Galvanismus entsprechend, in einer chemischen Einwirkung der Substanzen, aus denen die Kette besteht.

Silber, Kupfer, Eisen und andere oxydirbare Metalle sind, nachdem man sie schwach erhitzt hat, stets positiv. Diese Metalle oxydiren sich unter dem Einflusse der Wärme und überziehen sich mit einer sehr dünnen Schicht, welche die oxydirende Einwirkung des Wassers verhütet, sodass nun die andere nicht erhitzte Metallplatte, indem sie angegriffen wird, sich der ersten gegenüber negativ verhalten muss. Auch mit anderen Gasen, namentlich mit Stickstoff erhält man elektrische Wirkungen, auf welche der Vf. später noch zurückzukommen gedenkt.

Auch andere Körper besitzen wie die nicht oxydirbaren Metalle das Vermögen Gase zu absorbiren, so namentlich der Quarz, der Topas, der farblose Flussspath, welche, in Gestalt von dünnen Blättchen erhitzt, negativ werden, was ebenfalls nur die Folge einer Zersetzung des atmosphärischen Wasserdampfes sein kann. (*C. r. LXX. 961.*)

Bei einer weiteren Fortsetzung dieser Versuche wurde das Verhalten der Metalle Platin und Gold gegen andere Flüssigkeiten, nämlich: verschiedene Säuren, Ammoniak, neutrale gesättigte Salzlösungen untersucht. Nachdem zwei Drähte aus einem der beiden Metalle, die mit einem sehr empfindlichen Galvanometer verbunden waren, je mit einem Ende in concentrirte Salpetersäure getaucht waren, wurde der eine wieder herausgenommen, an der Lampe bis zur Verjagung der Flüssigkeit erhitzt und darauf von Neuem in die Flüssigkeit gebracht, wobei man jedesmal die galvanische Wirkung beobachtete. Es ergab sich, dass der Draht erst negativ, dann positiv und zuletzt wieder negativ war. Die erste Wirkung rührte wahrscheinlich von der Capillaraffinität her; die zweite von der Polarisation der Dräthe infolge des ersten Stromes und der Producte der elektro-chemischen Zersetzung der Salzlösung, und die dritte durch eine zweite Polarisation. Wenn verdünnte Säure angewendet wird, so tritt nichts Aehnliches ein: der Draht ist nach dem Erhitzen negativ und bleibt es einige Augenblicke lang. Dieser negative Zustand rührt von Wasserstoff her, der durch Wasserzersetzung während des Erhitzens entstanden und vom Platin absorbirt ist. Wenn man bis zur hellen Rothgluth erhitzt hätte, so wäre die Wirkung umgekehrt gewesen. — Mit Salzsäure und Schwefelsäure, mit Ammoniak, mit neutralen und gesättigten Lösungen von schwefelsaurem Natron, Chlornatrium, Chlorbarium, salpetersaurem Kali u. s. w. ist das Platin immer positiv, was von der Luft herrührt, die während des Erkaltens absorbirt wird. Diese wird in Berührung mit der Flüssigkeit positiv und letztere negativ.

Mittels der gewonnenen Resultate kann man auch eine genügende Erklärung der Eigenschaft des Platinschwammes geben, in Berührung mit Luft und Wasserstoffgas glühend zu werden, so wie auch diejenige anderer poröser Körper eine langsame Verbrennung des Knallgases zu bewirken In dem Augenblicke nämlich, in welchem der Sauerstoff und der Wasserstoff durch die Capillaraffinität absorbirt werden, befinden sich beide Körper, die ihren elastischen Zustand verloren haben, in entgegengesetzten elektrischen Zuständen und müssen daher geneigt sein, sich mit einander zu verbinden Es tritt sofort Wärmeentwickelung ein und bald wird der Platinschwamm glühend.
(*C. r. LXX. 1313.*)

Bestimmung des Kohlenstoffes in Roheisen, Stahl und Stabeisen,

von

BOUSSINGAULT.

Der Vf. verwandelt zu dem genannten Zwecke das Eisen in Chlorür, jedoch so, dass dabei keine Spur eines Gases entwickelt wird, durch welches letztere ein Antheil des ausgeschiedenen Kohlenstoffes verbrannt werden könnte. Er benutzt zu diesem Zwecke Quecksilberchlorid und zwar sowohl auf trocknem wie auf nassem Wege.

1) *Trockner Weg.* Die gepulverte Probe wird mit einer Quantität Quecksilberchlorid behandelt, welche 4—5 Mal so viel Chlor enthält, als zur Umwandlung des Eisens in Chlorür erforderlich ist. Man mengt beide sorgfältig und bringt die Mischung in ein Platinschiffchen, welches man in ein einseitig geschlossenes Glasrohr, dessen Boden mit Quecksilberchlorid bestreut ist, bringt. Das Rohr wird mit einer doppelt tubulirten Vorlage verbunden, in deren zweiter Oeffnung mittels eines durchbohrten Korkes ein langes, zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr befestigt ist. Man erhitzt zuerst den hinteren Theil und dann den Boden des Rohres, damit sich dasselbe vollständig mit Sublimatdämpfen füllt und beginnt nun auch das Schiffchen zu erhitzen. Der Sublimat verwandelt sich zum Theil in Quecksilberchlorür, zum Theil wird er zu metallischem Quecksilber reducirt. Ist aller Sublimat verflüchtigt, so wird die Spitze des ausgezogenen Glasrohres zugeschmolzen und der Apparat in dieser Weise erkalten gelassen. Das Platinschiffchen enthält jetzt ein Gemenge von fein zertheilter Kohle und nicht verflüchtigtem, schön krystallisirtem Eisenchlorür. Man löst letzteres durch Eintauchen des Schiffchens in ein mit Wasser gefülltes conisches Glasgefäss, lässt die Kohle sich ablagern, sammelt dieselbe auf einem gewogenen Filter, trocknet und wägt. (Mehr der Sicherheit halber wird man die Kohle, bevor man dieselbe auf ein Filter bringt, mit Salzsäure übergiessen, um etwa noch vorhandenes nicht chlorürtes Eisen zu entdecken, in welchem Falle sich Wasserstoff entwickeln würde.)

2) *Nasser Weg.* Quecksilberchlorid bewirkt die Chlorürung von Eisen auch bei Gegenwart von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, selbst wenn das Eisen grob gepulvert oder in Form von Spähnen angewendet wird. Man rührt die gepulverte oder zu Spähnen gehobelte Probe mit der zwanzigfachen Menge Quecksilberchlorid und Wasser zu einem dicken Breie eine halbe Stunde lang, nach welcher Zeit in der Regel die Chlorung vollendet ist, spühlt den Teig mit einer gehörigen Menge Wasser in ein Becherglas, versetzt mit einigen C.-C. Salzsäure (um die Oxydation des Eisens zu verhüten) und lässt in einer Wärme von 60—80° etwa eine Stunde lang stehen. Dann sammelt man den aus unlöslichem Quecksilberchlorür und Kohle bestehenden Bodensatz auf einem Filter, trocknet, löst ihn sorgfältig ab und bringt ihn in ein Platinschiffchen, welches man passend mit einem Platinblech bedeckt. Das so beschickte Schiffchen wird in ein Glassohr gebracht, welches man in einen Verbrennungsofen legt und mit einem Wasserstoffentwickelungsapparate verbindet. Letzterer besteht aus der Entwickelungsflasche und zwei damit verbundenen Wulf'schen Flaschen, von denen die erste zum Theil mit Kalilauge, die zweite zur Hälfte mit Glasstücken und darauf gelegtem geschmolzenen Aetzkali gefüllt ist. Bevor man den Wasserstoff in die Verbrennungsröhre eintreten lässt, leitet man ihn durch ein mit Platinschwamm gefülltes Glasrohr von hinreichender Länge, welches sich erhitzen lässt. Auf diese Weise wird er vollständig von jeder Säure, von Feuchtigkeit, sowie von etwa damit gemengtem Sauerstoff befreit. (Man beobachte die Vorsicht, das Platinschwammrohr nicht sogleich mit dem Gasentwickelungsapparate zu verbinden, damit nicht ein explosives Gemenge in dasselbe träte, welches unter Einwirkung des Platinschwammes unfehlbar entzündet würde.) Durch Erhitzen des Schiffchens im Wasserstoffstrome wird das Quecksilberchlorür verflüchtigt, welches in einem weiter durch Wasser abgesperrten Rohre sublimirt. Man lässt im Wasserstoffrohre erkalten, zieht dann das Schiffchen rasch heraus und wägt es in einem vorher tarirten, mit Kork zu verschliessenden Glasrohre. (Wenn man den Apparat nach dem Erkalten öffnet, zieht man zunächst die Kautschukröhre, welche das Platinschwammrohr mit dem Verbrennungsrohre verbindet, ab, und verschliesst dieselbe rasch, damit nicht Luft eindringen und ein explosives Gemenge sich bilden kann, welches sich unter Einwirkung des Platinschwammes entzünden würde.) — Das erhaltene Resultat ist noch nicht völlig genau, verlangt vielmehr eine Correction. Da nämlich bei dem Abnehmen des getrockneten Calomelniederschlages vom Filter etwas hängen bleibt, so erhält man zu wenig Kohle. Man muss, um diesen Verlust in Rechnung zu ziehen, das Gewicht des verflüchtigten Calomels, sowie die Menge des zurückgelassenen Kohlenstoffes und endlich auch des auf dem Filter zurückgebliebenen Calomels kennen. Daher hat man die hierzu nöthigen Wägungen auszuführen.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Kohle wird nach dem Wägen verbrannt, um unverbrennliche Substanzen, welche materiell gemischt waren, zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

Diese Verbrennung geht entweder rasch und leicht von Statten, indem sich sämmtliche Kohle, sobald sie nur an einem Ende erhitzt worden ist, wie Zunder entzündet, oder es bleibt ein schwer verbrennlicher Rückstand. Letzterer wird im Sauerstoffstrome verbrannt und besonders gewogen; er giebt zwar nicht genau die Menge des im Eisen enthaltenen Graphits an (da dieser im fein vertheilten Zustande auch in der Luft ein wenig verbrennlich ist), kann indess dem Praktiker immer als nützlicher Nachweis über die Menge des vorhandenen schwer verbrennlichen Kohlenstoffes dienen.

Hieran schliesst der Vf. die Mittheilung über verschiedene nach dieser Methode ausgeführten Analysen von Roheisen, Stabeisen und Stahl. (*Ann. Chim. Phys.* [4] *XIX. 78.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Wirksamkeit des Süvern'schen Desinfectionsmittels, welches bekanntlich aus einer Mischung von Kalk, Theer und Chlormagnesium besteht, berichtet Hausmann und zwar nach Versuchen, welche im pathologischen Institute zu Berlin mit dem Canalwasser daselbst angestellt wurden. Das nicht desinficirte Wasser war trübe, grünlichgrau, und ausserordentlich übelriechend, mit einem schwarzen Bodensatz von humificirten Pflanzenresten, verschiedenen Küchenabfällen etc. Infusorien waren stets vorhanden, höher organisirte Thiere dagegen niemals. Aus der Klasse der Algen fanden sich sparsam Diatomeen, selten chlorophyllhaltige Algen, etwas häufiger einige der Gattung Protococcos angehörige Palmellaceen, ferner constant Oscillarineen, meist sehr zahlreich. Die Pilze waren nur durch Hefeformen und einige andere vertreten, der Zahl nach am reichlichsten waren die sogenannten Schizomyceten; besonders häufig Bacterien; ausserdem einzelne Vibrionen mit meist kreisender Bewegung, kleine Stäbchen mit nicht deutlicher Gliederung und schlängelnder Bewegung und kleine fast punktförmig erscheinende ruhende Zellen. Die desinficirten Wasser waren sämmtlich klar und farblos und rochen vorherrschend nach Steinkohlentheer, gaben einen gelblich weissen Bodensatz und bedeckten sich an der Luft mit einem zarten Häutchen von kohlensaurem Kalk (Arragonitform). Alle organisirten und nicht organisirten Verunreigungen fehlten. Das Wasser war stark alkalisch; die 8—10 Tage dauernde Bildung von kohlensaurem Kalk in der Luft verhinderte solange die Entwicklung der Organismen. Ueberhaupt ist der Kalkgehalt des Mittels offenbar von der grössten Wichtigkeit für Zerstörung und Verhinderung des organischen Lebens. Als man vergleichsweise nur Chlormagnesium anwendete blieb die Flüssigkeit trübe und die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass nicht die geringste Einwirkung auf die Organismen Statt gefunden hatte. Bei einem Versuche bloss mit Theer blieb die Flüssigkeit anfangs ebenfalls trübe und es zeigte sich selbst auf grösseren Infusorien keine Wirkung. Diese wurden erst nach einigen Tagen getödtet, aber die niederen lebten noch und die Bacterien zeigten noch lebhafte Bewegung. Auch eine Verbindung von Chlormagnesium und Theer zeigte sich in gleicher Weise erfolglos. Dagegen ergab ein Versuch mit Kalk allein sofort einen scharf markirten schmutzigweissen Bodensatz und das Wasser wurde klar. Hierbei trat starker Ammoniakgeruch auf und die mikroskopische Untersuchung zeigte vollständige Beseitigung aller Organismen, welche im Bodensatze in sehr geschrumpftem Zustande und ohne alle Bewegung wieder gefunden wurden. Erst nachdem die Flüssigkeit 10 Tage lang an der Luft gestanden hatte, zeigten sich wieder Bacterien, aber Pilze und Algen sowie Infusorien wurden erst nach noch längerer Zeit bemerkt. — Die Wirkung des Chlormagnesiums besteht darin, dass das Auftreten des Ammoniaks verhindert wird, durch den Theer dagegen wurde die Entwickelung der Organismen, nachdem dieselben einmal getödtet waren, 5 Wochen lang verhindert. Sonach ist der Kalk das eigentliche Desinfectionsmittel; die beiden übrigen Substanzen begünstigen resp. verlängern die Wirkung. — Was die Mengenverhältnisse betrifft, so zeigte sich bei Anwendung von 10 Th. des Mittels auf 1000 Th. Canalwasser die günstigste Wirkung. Auf 100 Th. Kalk genügen 10 Th. Chlormagnesium und 6 Th. Theer. Wo man kein Interesse daran hat, das desinficirte Abflusswasser längere Zeit in Cisternen aufzubewahren, kann der Theer fehlen. (*Virchow's Arch. XLVIII. 339*; *Polyt. Journ. CXCVII. 83.*)

Feldbauversuche mit dem Rückstande des desinfirten Cloakenwassers von Berlin ergaben nach einem Berichte von Röder ein ungünstiges Resultat. Bei Anwendung von 3—15 Ctr. Rückstand pro Morgen zeigte sich (bei Leindotter) weder in Bezug auf Körner noch auf Strohbildung irgend welche Wirkung. 90 Ctr. pro Morgen wirkten nachtheilig auf die Körnerbildung und ein wenig günstig für die Strohbildung. Hiernach hat der Rückstand für die Landwirthschaft keine Bedeutung. (*Vereinsbl. d. landw. Prov.-Ver. Brandenburg durch polyt. Journ. CXCVII. 86.*)

Elektrolyse einiger chemischer Verbindungen, von N. Bunge. Zu den Versuchen diente ein aus zwei parallelepipedischen Flaschen bestehender Apparat, deren jede in einer ihrer Seitenwände ein kreisrundes Loch eingeschnitten hatte. Beide wurden so aneinander befestigt, dass die Löcher aufeinander passten und dazwischen Pergamentpapier eingeschaltet. In diesen

zweizelligen Apparat wurde die zu elektrolysirende Flüssigkeit gebracht und in jede Zelle eine Elektrode getaucht.

1) Um zu entscheiden, ob Körper die eine den Alkoholen analoge chemische Natur haben, sich gleich den Säuren elektrolysiren und also dem Daniell'schen Gesetze folgen, wurde zunächst wasserfreier Methylalkohol, Amylalkohol sowie geschmolzenes Phenol, in welchem Natrium gelöst war, zu elektrolysiren versucht; dieselben leiteten für sich den Strom zu schwach, nach Zusatz von Wasser ging der Strom zwar durch, allein es schien sich nur das Natrium zu zersetzen: die sogenannten Alkoholate existiren demnach in wässrigen Lösungen als solche nicht. Der Vf. wendete sich deshalb zu den Derivaten des Phenols, welche bekanntlich gute Verbindungen mit den Metallen geben und wählte das Nitrophenol. Die Zelle der Kathode wurde bei diesem Versuche mit einer Lösung von kohlensaurem Kali gefüllt (um die Reduction der Verbindung durch den sich ausscheidenden Wasserstoff zu vermeiden), und die Lösung des nitrophenolsauren Kalis nur in die andere Zelle gebracht. Man erhielt an der Anode Nitrophenol und Sauerstoff. Analog scheint sich das trichlorphenolsaure Kali zu verhalten, aus welchem Resultate der Vf. schliesst, dass die Verbindungen, welche eine dem Alkohol analoge Structur haben, auch dem Daniell'schen Gesetze folgen — Bei der Elektrolyse von Thonerde-Kali scheidet sich an der Anode Wasserstoff, an der Kathode Thonerde u. Sauerstoff ab, was mit dem vorigen im Einklange steht. — 2) Es galt ferner zu entscheiden, ob die bei der Elektrolyse der Sauerstoffsäuren an der Anode sich ausscheidende zusammengesetzte Gruppe als solche, oder wie es Bourgoin anzunehmen scheint, schon als Anhydrid der Säure und Sauerstoff auf der Elektrode erscheint. Da kaum zu hoffen war, diese Frage durch eine nähere Untersuchung der Elektrolyse der Sauerstoffsäuren zu lösen, so wählte Vf. Thiosäuren. Thioessigsäure und Thiobenzoësäure gaben bei dem Versuche Acetyl- resp. Benzoyldisulphür, was zu dem Schlusse berechtigt, dass bei der Elektrolyse der Thiosäuren die an der Anode auftretende zusammengesetzte Gruppe als ein zusammenhängendes Ganze ausgeschieden werde, was wiederum, nach der Analogie zu folgern, gestattet, dass wahrscheinlich das Gleiche auch bei der Elektrolyse der Sauerstoffsäuren Statt findet. — Rhodankalium gab an der Anode eine etwas gefärbte Flüssigkeit, die sich in der Salzlösung löste und aus welcher sich nach einiger Zeit, und sogleich beim Erwärmen ein röthlichgelber flockiger Körper ausschied, der alle Eigenschaften des Pseudoschwefelcyans hatte. Es empfiehlt sich demnach diese Methode zur Darstellung des genannten Körpers aus Rhodankalium. Cyandisulphür, wie erwartet wurde, bildete sich nicht

Vf. setzt diese Untersuchungen fort und wird dieselben namentlich auf einige Chlor- u. Amidosäuren, sowie auch auf eine ganze Reihe von Sulphoverbindungen (Amylätherschwefelsäure, Sulphotrichlormethylsäure [CCl_3SO_2OH], Sulphobenzoësäure, Isäthionsäure und Sulphoessigsäure) ausdehnen. *(Ber. chem. Ges. III. 295.)*

Ueber die Metallsalze der Benzoësäure; von Fausto Sestini. *Kaliumsalz*, $KC_7H_5O_2 + 3H_2O$, reagirt vollständig neutral, aus der Lösung krystallisirt es bei freiwilliger Verdunstung in weisslichen unregelmässigen Schuppen, efflorescirt und wird an der Luft opak und pulvrig. Ueber Schwefelsäure scheiden sich aus der Lösung farblose Nadeln ab, welche wasserfrei sind. — *Natriumsalz*, $NaC_7H_5O_2 + H_2O$. Lösung neutral gegen Reagenspapier, setzt beim Verdunsten weisse warzige Massen ab, die mit der Lupe betrachtet, wie kleine Prismen erscheinen; wird an der Luft bald opak infolge der Efflorescenz. — *Magnesiumsalz*, $Mg(C_7H_5O_2)_2 + 3H_2O$ scheidet sich beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in Form von sphärischen, aus kleinen Prismen zusammengesetzten Massen ab; dampft man aber bis zur Krystallhaut ein, so erhält man eine weisse blättrige Masse. Die Lösung des Salzes röthet Lackmuspapier leicht, 1 Th. Salz löst sich in 22 Th. Wasser von 25°. — *Aluminiumsalz*, $Al_2\{(C_7H_5O_2)_3(HO)_3 + H_2O$, scheidet sich aus der stark concentrirten Lösung in warmer Sommerluft nach einigen Tagen in Form weisser, zu dendritischen Massen vereinigter Krystalle aus, die nur 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Sehr löslich in kaltem Wasser, Lackmuspapier röthend. — *Zinksalz*, $Zn_2(C_7H_5O_2)_2$, krystallisirt beim Erkalten der concentrirten Lösung in schiefen Prismen und bei Verdunstung über Schwefelsäure in glänzenden, zu baumförmigen Massen vereinigten Blättchen. In kaltem Wasser löslicher als in warmem, weshalb sich eine kaltgesättigte Lösung beim Erwärmen trübe. Die Lösung reagirt sauer, trübt sich auf Zusatz von Alkohol. — *Nickelsalz*, $Ni(C_7H_5O_2)_2 + 3H_2O$. Scheidet sich aus der eingedampften Lösung in Form von hellgrün gefärbten Krystallkrusten ab, die mit einigen Krystallen von Benzoësäure gemischt sind. Efflorescirt, ist in kaltem Wasser wenig, aber in siedendem ziemlich leicht löslich, die Lösung reagirt sauer und wird durch Alkohol gefällt. — *Cobaltlösung*, $Co(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$, krystallisirt in sehr dünnen, länglichen, in eine Spitze endigenden, glänzenden, in Masse pfirsichblüthfarbig erscheinenden Blättchen. Verliert beim Erwärmen sein Krystallwasser und wird dabei schön blau-violet; ist sehr löslich in Wasser und reagirt sauer. — *Kupfersalz*, $Cu(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Sehr schwer in kaltem aber leicht in siedendem Wasser löslich, scheidet sich aus der heissen Lösung beim Erkalten in schönen rhomboidalen, schmalen und länglichen hellblauen Blättchen ab, die sich zu sphärischen Gruppen vereinigen; verliert in der Wärme sein Krystallwasser und wird dunkelblau; die heisse Lösung reagirt sauer. — *Zinnsalz*. Zinnchlorür giebt mit der Lösung eines Benzoates einen röthlich weissen Niederschlag, wahrscheinlich $Sn(C_7H_5O_2)_2$; mit Zinnchlorid dagegen einen farblosen Niederschlag, der eine moleculare Vereinigung von Zinnsäure mit Benzoësäure zu sein scheint. (Nach einer Analyse des Vf. bestehend aus $9SnO_4H_4$ u. $1C_7H_6O_2$, wozu noch $9H_2O$.) — *Eisensalz*, $Fe.(C_7H_5O_2)$(?),

durch Wechselzersetzung mit einem Eisenoxydulsalze erhalten, oxydirt sich an der Luft sehr rasch und konnte nicht analysirt werden. Durch Behandeln von frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat mit einer wässrigen Lösung von Benzoësäure konnte kein krystallisirtes Salz, sondern nur Krystalle von Benzoësäure erhalten werden, welche 1—1,5 p. c. Eisenoxyd enthielten. *(Bull. Soc. chim. [2] XIII. 333.)*

Synthese des Guadinins nach Bouchardat. Bei der Wiederholung des Versuches von Nathanson, durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlenoxyd Harnstoff (und Chlorammonium) zu erzeugen, fand Vf. dies bestätigt und erkannte überdies, dass sich daneben auch noch andere Amide der Kohlensäure, namentlich Guadinin, $C_2H_5N_3$, bilden. 150 Liter Chlorkohlenoxyd wurden mit Ammoniak behandelt, das entstandene Salzgemenge erst mit Alkohol, dann mit kaltem Wasser erschöpft. Der unlösliche Rückstand bestand aus Melanursäure und Cyanursäure, die Lösungen enthielten Harnstoff und Guanidin. *(C. r. LIX. 961.)*

Verarbeitung des Steinkohlentheers vermittels Schwefelkohlenstoffs; von Dr. Jacobsen. Versetzt man Steinkohlenther mit etwa dem halben Vol. Schwefelkohlenstoff, so wird sämmtlicher freier Kohlenstoff pulverig ausgeschieden; wird von der decantirten Flüssigkeit der Schwefelkohlenstoff abgeblasen und der Rückstand dann mit leichten Petroleumölen versetzt, so scheidet sich der gesammte Gehalt an braunem Asphalt ab, während die überstehende Flüssigkeit nach dem Abblasen des Petroleumbenzins ein tief-orangegelbes klares Oel bildet, welches neben Naphtalin auch Anthracen etc. enthält. In ähnlicher Weise kann man Steinkohlenpech von den kohligen und Asphatantheilen trennen und da hiervon befreite Theerproducte leichter zu fractioniren sind und weniger auf Kosten der höheren Kohlenwasserstoffen vergast werden, so liesse sich ein ähnliches Verfahren in der Technik vielleicht auch zur *Darstellung des Anthracens* benutzen. Schwefelkohlenstoff und Petroleumbenzin lassen sich schon bei niedrigen Temperaturgraden immer wieder gewinnen. Setzt man zum Steinkohlentheer direct Petroleumbenzin, so bildet der sich ausscheidende Asphalt mit dem freien Kohlenstoffe und einem Theile der Schweröle eine zähe, schwer zu behandelnde Masse; durch Zusatz eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Petroleumbenzin zum Theer wird ein Theil des braunen Asphaltes in Lösung gehalten. *(Chem. Techn. Repert. 1869. II. 107; D. Ind.-Ztng. 1870, 302.)*

Technische Notizen.

Zur Darstellung von Sauerstoff benutzt A. Mallet das verschiedene Absorptionsvermögen von Wasser und anderen Flüssigkeiten für Stickstoff und Sauerstoff. Es soll Luft in eine Flüssigkeit, welche den Sauerstoff lösst, eingepresst werden, während der Stickstoff entweicht. Der Druck, unter welchem letzterer sich befindet, wird dann durch eine Schiebevorrichtung auf den Kolben einer Pumpe übertragen, und auf diese Weise ein Theil der ursprünglich aufgewendeten Kraft wieder benutzt. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation soll man Luft von 97 p. c. Sauerstoffgehalt erzeugen können. — Dieses Verfahren rührt im Princip von Laire und Mortmagnon her, welche angeben, dass Kohle 985 Vol. Sauerstoff und nur 705 Vol. Stickstoff-Lösungen von phosphorsaurem und kohlensaurem Natron etwa 12 p. c. Sauerstoff und nur 2 p. c. Stickstoff absorbiren. Das absorbirte sauerstoffreiche Gemisch soll mittels einer Pumpe aus den Lösungen wieder ausgepumpt und mit neuem, in einem Vacuum befindlichen Absorptionsmitteln in Berührung gebracht werden. *(Chem. News 1869. 225.)* Man will das Mallet'sche Verfahren zur Carboxygenbeleuchtung u. für metallurgische Operationen anwenden. *(Journ. für Gasbel. 1870. 313; Polyt. C.-Bl. XXIV. 912.)*

Schwarzer Anilinfirniss. 12 Gr. Anilinblau, 3 Gr. Fuchsin und 8 Gr naphtalinisches Gelb wird in 1 Liter Alkohol aufgelöst; der Firniss giebt schon auf einmaliges Anstreichen ein ebenholzgleiches Schwarz. *(Fortschritt XXI. 248.)*

Kesselsteinbildung in einem Field'schen Röhrenkessel. Auf einem mährischen Eisenwerke wurde ein Field'scher Röhrenkessel neben fünf Cornwaller Kesseln mit einem sehr schlechten Wasser gespeist. Die letzteren setzten trotz Anwendung aller möglichen Mittel viel Kesselstein ab, ersterer dagegen gar keinen, und brauchte nur von drei zu drei Monaten abgelassen zu werden, um den am Boden gehäuften Schlamm zu entfernen. Diese günstigen Resultate veranlassten zur Aufstellung eines verticalen Röhrenkessels zum Betriebe eines Dampfhammers von 100 Ctr. Der Betrieb ging anfänglich sehr gut und ergab eine hohe Materialausnutzung, allein nach einiger Zeit liess seine Leistung nach und es begann sich ein häufiger Dampfmangel für den Hammer einzustellen, weshalb man den Dampf um 1—1½ Atmosphäre höher spannen musste. Als Ursache dieser Abnormität, anfangs völlig unbegreiflich, ergab sich eine bedeutende Ablagerung von Kesselstein im Dampfrohre, deren Dicke nach dem Cylinder hin zunahm und dort mehrere Zoll erreichte. Da eine Reinigung der Dampfleitung unter allen Umständen viel schwieriger ist, als ein Auspicken des Kessels, so folgt daraus, dass hier nur ein Radicalmittel übrig bleibt, nämlich die gehörige Reinigung des Speisewassers, ehe man dasselbe in den Kessel bringt. *(Arbeitgeber durch D. Ind.-Ztg. 1870. 299.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 34. **Chemisches Central-Blatt.** 24. August 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 8 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

***Phillips**, Beziehung zwischen den spec. Wärmen und den Ausdehnungscoëfficienten eines Körpers. *(C. r. LXXI. 333.)* — ***Jamin** und **Richard**, Bestimmung des Verhältnisses zwischen zwei specifischen Wärmen. *(a. a. O. 336.)* — ***Jamin**, Entgegnung auf die Bemerkungen von DEVILLE, C.-Bl. 1870. 449. *(a. a. O. 341.)* — **K. L. Bauer**, die Reduction feiner Gewichtssätze. *(Ztschr. anal. Ch. VIII. 390.)* — **M. Havos**, Centesimal-Brückenwaage neuer Construction. *(Maschinen-Constr. III. 195.)* — **A. d'Abbadie**, die Decimaltheilung des Quadranten. *(C. r. LXXI. 335.)*

J. Romei schlägt das *phenylsaure Kali zum Nachweise von Wasser in Aether* vor. Dasselbe löst sich trocken fast nicht in Aether, dagegen in wasserhaltigem Aether theilweise, während der zurückbleibende Theil nach einiger Zeit rothbraun wird; es konnte so noch 0,25 p. c. Wasser in Aether nachgewiesen werden. *(Ztschr. anal. Ch. VIII. 390.)* — **A. Zavatti** und **F. Sestini** *bestimmen die Baldriansäure* in ihren Salzen so, dass sie sie mit verdünnter Schwefelsäure destilliren, das Destillat mit Barytwasser sättigen, zur Hälfte eindampfen, mit überschüssigem salpetersauren Silber fällen, den Niederschlag mit möglichst wenig Wasser waschen und über Schwefelsäure trocknen. Es entsteht dabei ein Verlust von 6 p. c. Baldriansäure, und zwar durch das Auswaschen; von reinem baldriansauren Silber lösen sich 0,287 Grm. in 100 Wasser von 14—20°, bei Gegenwart von salpetersauren Salzen (Baryt, Silber) aber ist das Salz beinahe unlöslich. In baldriansaurem Eisen fanden Vff. 19,66 p. c. HO und 50,07 Säure, woraus sich $3C_{10}H_9O_3,2Fe_2O_3 + 9HO$ ergiebt (ber. 19,75 HO u. 51,00 Säuren.) *(a. a. O. 388.)*

Fresenius theilt die von WÖHLER angegebene Methode zur *Bestimmung des Kohlenstoffes im Roheisen* nochmals mit. Das Eisen wird erst bei schwacher Rothgluth mit trocknem Chlorgas behandelt, bis sich kein Eisenchlorid mehr bildet und die rückständige Kohle bei starker Rothgluth im Sauerstoffstrome verbrannt. *(a. a. O. 401.)* — **Schönn** empfiehlt, sich *des Natriums oder Kaliums zum Aufschliessen* zu bedienen; man kann damit auch solche Substanzen aufschliessen, welche durch Alkalicarbonat oder Kaliumdisulphat nicht zerlegt werden, z. B. krystallisirten Zinnstein. Man erhitzt die trockne Substanz in einem 1¼ Zoll hohen dünnwandigen bedeckten Stahltiegel mit dem Alkalimetalle zum Glühen u. löst die Schmelze in Wasser. In Lösung befinden sich Schwefelalkali, Cyanalkali, Chloralkali, chromsaures, kieselsaures, molybdänsaures, wolframsaures Alkali, auf dem Filter bleiben die Metalle als solche oder als Oxyde, bei den Titanaten, Molybdänaten und Wolframiaten niedrere Oxydationsstufen als die Säuren selbst, der grösste Theil des Siliciums und ein Theil des Aluminiums. Der ausgewaschene Filterrückstand wird der Reihe nach mit

Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser behandelt, wobei sich die Schwefelmetalle zersetzen. Der Kalk ist grösstentheils im sauren Filtrat enthalten. Bei Gegenwart von kohlensauren Salzen wird Kohle abgeschieden. Chromoxyd wird entweder zu Chrom reducirt oder giebt bei Gegenwart einer ungenügenden Menge Alkalimetall Alkalichromat. Auch Schwefelbarium und Schwefelcalcium werden zerlegt, Fluorcalcium dagegen nicht. Der Nachweis des Titans, Molybdäns und Wolframs ist nach dieser Methode ausserordentlich leicht. *(a. a. O. 380.)* — Nach **Schönn** geben *schwefelhaltige Substanzen* (feste u. flüssige, wie z. B. Schwefelsäure, Schwefelkohlenstoff, Senföl) beim Erhitzen mit *metallischem Magnesium* Schwefelmagnesium, dessen Bildung man mit Nitroprussidnatrium nachweisen kann. *(a. a. O. 398.)* — **W. Knop**, Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Ammoniak- und Harnstoffverbindungen. *(Ztschr. anal. Ch. IX. 225; C.-Bl. 1870. 294.)* — **G. Hinrichs**, eine einfache Schwefelwasserstoff-Reagentien-Flasche. *(Ztschr. anal. Ch. VIII. 400.)* — **Tessié du Motay** lässt zur *Reinigung von Schwarzkupfer* dasselbe unter einem Flammenstrahle von Leuchtgas und Sauerstoff schmelzen; der gebildete Wasserdampf wirkt oxydirend auf die fremden Metalle; nur das Blei bleibt noch beim Kupfer, wird aber durch Schmelzen unter einem Luftstrome oxydirt und fliesst als Glätte ab. *(D. Ind.-Ztg. 1870. 312.)* — **A. Classen** bemerkt über die *Fällung u. Bestimmung des Mangans mit Schwefelammonium:* Salmiak befördert die Fällung des Mangans bei Anwendung von Einfach-Schwefelammonium. Die Fällung wird jedoch verzögert durch einen sehr grossen Ueberschuss an Salmiak bei An- oder Abwesenheit von Ammoniak. Das Ammoniak kann in dieser Hinsicht den Salmiak vertreten. Bei einem sehr grossen Ueberschusse an Ammoniak kann das Mangan unter Umständen nicht mehr quantitativ gefällt werden, ebenso durch stark ammoniakhaltiges Schwefelammonium bei Gegenwart von viel überschüssigem Salmiak. Mehrfach Schwefelammonium fällt das Mangan bei Gegenwart von Salmiak quantitativ, bei Gegenwart von viel überschüssigem Salmiak langsamer; ist noch Ammoniak zugegen, so kann die Fällung vollständig verhindert werden. Ammoniakhaltiges Schwefelammonium fällt das Mangan bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak nicht quantitativ. Am vollständigsten und schnellsten lässt sich das Mangan durch ammoniakfreies Einfach-Schwefelammonium unter Vermeidung jeden Ueberschusses an Salmiak und Ammoniak abscheiden. *(Ztschr. anal. Ch. VIII. 370.)* — **Cl. Winkler** giebt an, dass sich die Methode von Patera *(Polyt. Journ. CLXXX. 242)* zur *Bestimmung des Urans* nicht blos durch Kürze und Bequemlichkeit empfiehlt, sondern dass sie auch richtige und wenigstens für die Technik hinlänglich genaue Resultate erzielt; nur bei starkem Kupfergehalte der Erze erhält man etwas zu hohe Resultate. *(a. a. O. 387.)* — **Schönn** giebt an, dass sich *Molybdänsäure* (oder das Ammonium-, Natrium-, Blei-, Bariumsalz derselben) prächtig blau färbt, wenn man sie, mit etwas Schwefelsäure übergossen, bis zum beginnenden Verdampfen der Säure erhitzt und erkalten lässt. Bei Zusatz von Alkohol oder von etwas Zucker tritt auch in der Kälte die Färbung auf, indess nicht so schön. Einige Körnchen von der Säure reichen zur Reaction aus. Titansäure, Wolframsäure, Vanadinsäure geben keine ähnliche Reaction. *(a. a. O. 379.)* — **F. Muck** schlägt vor, die von Phosphorsäurebestimmungen herrührenden *molybdänsäurehaltigen Flüssigkeiten* zur Herstellung des ursprünglichen Reagens zu verarbeiten. Man mischt die sauren Filtrate (vom gelben Niederschlage) mit den ammoniakalischen (von der phosphorsauren Ammoniakmagnesia), setzt phosphorsaures Natron zu (1 Phosphorsäure auf 30 Molybdänsäure), wäscht nach 24 St. den Niederschlag, bis die überstehende Flüssigkeit anfängt milchig zu bleiben und trocknet ihn im Wasserbade. Dann wägt man auf 100 Thle. Niederschlag 360 Ammoniak, 1350 Salpetersäure und 2—3 Thle. reine Magnesia ab, löst den Niederschlag in der möglichst geringsten Menge (vom abgewogenen) Ammoniak, die Magnesia in der erforderlichen Menge Salpetersäure, giesst beide Lösungen zusammen, filtrirt nach hinlänglichem Stehen die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ab, wäscht sie mit dem Reste Ammoniak aus u. giesst das Filtrat in den Rest Salpetersäure. Nach langer Zeit setzt sich noch wenig eines gelben Niederschlages ab, von welchem man abfiltrirt und die Lösung dann fertig hat. *(a. a. O. VIII. 377.)* — **K. L. Bauer**, Betrachtungen über die Zusammensetzung der Luft in verschiedenen Höhen. *(a. a. O. VIII. 397.)* — **H. Trommsdorf**, *Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers.* Hydrotimetrie (Beschreibung der Messapparate; Darstellung der titrirten Seifenlösung; Bestimmung des Gesammthärtegrades der Wässer; Bestimmung des kohlensauren Kalks, des Gypses, der Magnesiasalze und der freien Kohlensäure; Ermittelung der bleibenden Härte; Bestimmung der Magnesiasalze; hydrotimetrische Bestimmung der Gesammtmenge der schwefelsauren Salze; Chlorbestimmung). Bestimmung der organischen Substanz (Bereitung der titrirten Lösungen; Ausführung der Titrirungen; Bestimmung des Ammoniaks mit Nessler'schem Reagens; Bestimmung der salpetrigen Säure und der Salpetersäure). *(a. a. O. VIII. 330.)* Nachträge zu den Untersuchungsmethoden. *(a. a. O. IX. 157.)* — **S. Kónya**, Untersuchung der Mineralquelle zu Weilutza. *(Wien. Sitzungsber. LXI. 7; C.-Bl. 1870. 132.)* — **S. Meunier** hat in einem *Meteoreisen* von der Cordillere *von Deesa* in Chili krystallisirten *Enstatit* aufgefunden.

dessen Form von Des Cloizeaux bestimmt wurde u. der sich durch seine Farblosigkeit und den Mangel an Eisen von dem von v. Lang beschriebenen Enstatit aus dem Meteoreisen von Breitenbach unterscheidet. Auch zeigen die Krystalle grosse Neigung, mit ihren Enden rosenkranzartig aneinander zu hängen. Vf. schlägt für diese typische Varietät des E. den Namen *Victorit* vor. *(Wien. Sitzungsber. LXI. 26.)* — **W. v. Haidinger**, Geschichtliches über Meteorsteinfälle. *(a. a. O. 29 und 39.)* — **Delesse**, Lithologische Karte der Seinemündung. *(C. r. LXXI. 349.)*

P. Plósz bestreitet die von Eichwald *(C.-Bl. 1869. 561.)* aufgestellte Behauptung, dass das *Serumeiweiss* syntoninsaures Ammoniak, das Fibrin Syntonin sei. Es wurde Syntonin aus Muskeln durch 0,1 proc. Salzsäure ausgezogen, durch Neutralisiren mit Soda gefällt u. rein gewaschen. Es gab dann in wenig Ammoniak (oder Natron oder Soda) gelöst, beim Neutralisiren durch Salzsäure oder Essigsäure einen Niederschlag, war in dieser Lösung durch Kochen nicht coagulirbar und verhielt sich nach dem Kochen gegen Säuren wie die nicht gekochte Lösung. Durch Lösen von Kochsalz in der sauren Lösung wurde es vollständig gefällt, wobei sich Kochsalz und Säure bis zu gewissen Mengen als Fällungsmittel vertreten konnten; die alkalische Lösung wurde dagegen durch Kochsalz nicht gefällt. Der aus saurer Lösung durch Kochsalz erhaltene Niederschlag löst sich nach dem Waschen mit halbgesättigter Kochsalzlösung vollständig und mit saurer Reaction in Wasser. Ferner wurde Blutserum mit seinem Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 1 p. c. HCl versetzt, wobei ein Niederschlag entstand, der sich nach dem Abpressen vollständig in Wasser löste, ebenso und zwar mit saurer Reaction, nach dem Waschen mit halb gesättigter Kochsalzlösung; diese Lösung wurde durch festes Kochsalz vollständig gefällt und das neutrale Filtrat enthielt keine Eiweisskörper mehr. Sowohl der gewaschene als der nicht gewaschene Niederschlag gab alle erwähnten Syntoninreactionen. Auf das 10fache verdünntes Blutserum gab mit Kohlensäure einen Niederschlag. Das Filtrat mit Essigsäure einen zweiten spärlichen, welche beide Paraglobulinreaction zeigten (Löslichkeit in verdünnter Kochsalzlösung, in verdünnten Säuren und Alkalien, Unlöslichkeit in Wasser, conc. Kochsalzlösung und conc. Säuren). Mochte nach diesen Fällungen die Verdünnung und der Zusatz von Essigsäure noch so weit getrieben werden, so blieb doch immer noch Eiweiss in Lösung, wie auch E. zugiebt; auch wird das Serumeiweiss, bevor es durch Säure in Syntonin verwandelt ist, durch Sättigen der Lösung mit Kochsalz nicht gefällt. Die beiden Paraglobuline konnten durch Fällen mit Salzsäure und Kochsalz in Syntonin verwandelt werden. Kochsalz und Salzsäure können also alle im Blutserum enthaltenen Eiweisskörper in Syntonin überführen. *(C.-Bl. med. Wiss. VIII. 227.)* — **F. A. Kehrer** bestätigt die Angabe von Jahn, dass das *Casein* nicht durch Thonzellen filtrirt. Er nimmt an, dass das Casein weder im Wasser, noch in den Salzen der Milch gelöst, sondern als Bestandtheil geformter, aus dem Protoplasma der Drüsenzellen hervorgegangener Partikel (in gequollenem Zustande) in der Milch enthalten ist. *(C.-Bl. med. Wiss. VIII. 545.)* — **E. Schenk**, Stickstoffgehalt des Fleisches. *(Wien. Sitzungsber. LXI. 47; C.-Bl. 1870. 132.)* — **H. Weiske** schliesst aus Versuchen über die *Verdaulichkeit der Cellulose*, dass der Mensch bei ausschliesslich vegetabilischer Nahrung in Form von gekochtem Gemüse nicht unbedeutende Mengen Cellulose verdauen könne. Zwei Individuen, S. u. W., erhielten erst eine Zeit lang rein animalische Kost, dann vegetabilische Nahrung (Möhren, Kohl, Sellerie) mit bekanntem Cellulosegehalt und zuletzt wieder rein animalische Kost, bis der Darm wieder cellulosefrei war. S. schied von 37,480 Grm. genossener Rohfaser nur 13,963 Grm. wieder aus, verdaute also 62,7 p. c., W. schied von 31,057 Grm. 16,372 wieder aus, verdaute somit 47,3 p. c. Die Rohfaser der Nahrung enthielt 43,59 p. c. C u. 6,21 H, die Rohfaser aus den Fäces von S. 47,30 p. c. C u. 6,31 H, die von W. 46,94 C u. 6,31 H. Unter Rohfaser versteht Vf. das Gemisch von Cellulose, Cuticularsubstanz und Lignin, welches nach Henneberg durch successives Behandeln mit verdünnter Säure, Alkali, Alkohol und Aether erhalten wird. *(C.-Bl. med. Wiss. VIII. 403.)* — **Rabuteau** und **Peyré**, Ueber die Wirkungen des M'boundou oder Icaja, ein Gottesgerichtsgift. *(C. r. LXXI. 353.)* — **H. Ludwig** hat die *Bestandtheile einiger orientalischen Mannasorten* ermittelt. Manna quercina (M. quercea, Eichenmanna, Wallonenmanna) enthielt zerkleinerte Eichenblätter, viel Schleim, geringe Mengen Stärkemehl, 48 p. c. Traubenzucker, kleine Mengen Gerbsäure und Chlorophyll. Gesengebin (Astragalusmanna) bestand aus 30,95 p. c. Dextrin, 17,93 Invertzucker mit überschüssigem Fruchtzucker, 10,71 Dextrin und Invertzucker, 5,78 mechanische Verunreinigungen, 16,80 Wasser, 17,83 organischen Säuren (u. Verlust). Alhagimanna enthielt keinen Mannit, aber Rohrzucker neben Dextrin, einen süssen Schleim, wenig Amylum u. Phosphorsäure. Weidenmanna enthielt unkrystallisirbaren, rechts drehenden Zucker (Traubenzucker mit wenig Fruchtzucker), Dextrin, Stärkmehl u. Zellgewebe. Atraphaxismanna 17,8 p. c. links drehenden amorphen Zucker, 28,1 links drehendes süssliches Gummi, 8,1 durch Bleiessig fällbares Gummi, 22,5 Stärkmehl, Bassorin und Zellgewebe, 23,5 Wasser (und Verlust). In der Trehala wurde das Vorkommen von Trehalose bestätigt. *(Arch. Pharm. CXLIII. 32.)* — **M. Hebberling** hat gefunden, dass der weisse *Ueber-*

zug auf getrockneten Pflaumen keine Milben enthält, aber Fehling'sche Lösung reducirt u. süss schmeckt. *(Gewerbebl. f. d. Grossh. Hessen, 1870. 116.)* Nach **H. Ludwig** enthält dieser weisse Ueberzug Kryställchen von Traubenzucker, wie schon WACKENRODER 1838 fand; auch Pflaumenmuss hat L. mit massenhaften Traubenzuckerkryställchen durchsetzt gefunden. *(a. a. O. 53.)* — **Rochleder**, Einige Bestandtheile der Früchte von Cerasus acida. *(Wien. Sitzungsber. LXI. 19; C.-Bl. 1870. 197.)*

E. Lenssen giebt einen Beitrag *zur Kenntniss* des in der Seiden- und Baumwollenfärberei gebrauchten sog. *salpetersauren Eisens.* Dasselbe wird durch Oxydation von Eisenvitriol mit Salpetersäure und Schwefelsäure dargestellt, und enthält kein oder nur wenig salpetersaures Eisenoxyd, sondern neben geringen Mengen Eisenchlorid neutrales und $^2/_3$ schwefelsaures Eisenoxyd. Der Werth des Präparates hängt ab von seinem Gehalte an dem basischen Salze, und am gesuchtesten war ein solches, welches das basische und das neutrale Salz nach gleichen Aequivalenten, ($2Fe_2O_3, 5SO_3$), enthielt. Die Bedingungen zur Herstellung eines solchen Salzes ergeben sich aus folgenden Thatsachen. Eisenoxydul u. Salpetersäure können in concentrirter Lösung nicht neben einander bestehen; die Ausscheidung des neutralen schwefelsauren Eisenoxyds aus seinen concentrirten Lösungen (das Festwerden des sog. salpetersauren Eisens) wird nach BARRESWIL *(C.-Bl. 1845. 604.)* durch die Gegenwart einer kleinen Menge Eisenoxydulsalz verhindert; schwefelsaures Eisenoxydul scheidet aus dem sog. salpetersauren Eisen etwas basisch schwefelsaures, sich nicht völlig absetzendes Eisenoxyd ab; Eisenvitriol kann bis zu einer gewissen Grenze im sog. salpetersauren Eisen gelöst bleiben. Man hat also dafür zu sorgen, dass alle Salpetersäure verbraucht wird, und, nachdem sich die Flüssigkeit durch Stehen völlig geklärt hat, durch Zusatz von metallischem Eisen etwa 2—3 p. c. Eisenvitriol zu erzeugen. In der Praxis hat sich folgendes Verhältniss bewährt: 18 Pf. Wasser, 6 Pf. Schwefelsäure von 66° B., 7—8 Pf. Salpetersäure von 35° B, 38 Pf. Eisenvitriol. Ein normales sogen. salpetersaures Eisen hat 50° B, enthält 18—20 p. c. Eisenoxyd, keine Salpetersäure, wenig Eisenoxydul und auf $2Fe_2O_3 5SO_3$. Beim Verdünnen mit Wasser giebt es eine klare rothbraune Lösung, die sich erst nach längerem Stehen trübt Als Nebenbestandtheile enthält die Eisenbeize zuweilen noch Thonerde, Zinkoxyd, Kali und Ammoniak. Vf. giebt noch eine Vorschrift zur quantitativen Analyse der Eisenbeize. *(Ztschr. anal. Ch. VIII. 321.)* — **L. Gruner**, Untersuchung des Heaton-Processes, Fortsetzung. *(B.- u. Hüttenm. Ztg. XXIX. 271.)* — Literarische Notizen über Stabeisenerzeugung, Schluss. *(a. a. O. XXIX. 273.)* — **A. Reichenecker**, Aufbereitung der geschwefelten Golderze in den Rocky-Mountains, Fortsetzung. *(a. a. O XXIX. 269.)* — **G. E. Lichtenberger** hat das *Metall sehr hellklingender Klingeln* zusammengesetzt gefunden aus 80 p. c. Kupfer u. 20 Zinn; eine sehr hell klingende Schlittenschelle bestand aus 85 Kupfer und 15 Zinn. *(Fortschr. XXI. 264.)* — **H. Bessemer**, Sicherheitslampen in Kohlengruben. *(Maschinen-Constr. III. 205.)*

Ueber den Status nascendi,

von

H. St. CLAIRE-DEVILLE.

In einer früheren Mittheilung (*C.-Bl. 1870. 149.*) hat der Vf. gezeigt, dass es unnütz ist zur Erklärung der Bildung von Ammoniak bei der Einwirkung von Zink auf Salpetersäure einen besonderen Zustand der Körper anzunehmen. Er hat jetzt weiter untersucht, welche Producte entstehen, wenn Zink in Berührung mit einem Gemenge von Schwefelsäure oder Salzsäure und Salpetersäure gebracht wird. Der Apparat, der ihm dazu diente, war ein etwas mehr wie 1 Liter fassender Ballon mit drei Tubulaturen, in welchen die aufeinander reagirenden Körper gebracht wurden, nämlich: 1) Ausgekochtes und in einer Temperatur von reiner Kohlensäure erkaltetes Wasser; 2) Stangen von destillirtem Zink, die an ihren oberen Enden mit umgebogenen Platindrähten verbundenen waren, und vor und nach dem Versuche gewogen wurden, um die Quantität des gelösten Zinks zu bestimmen; die Platindrähte dienten zum Hineinbringen und Herausheben der Zinkstangen; 3) Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, deren Mengen man vorher durch Messen und Titriren genau bestimmt hatte. Durch den Ballon und alle Theile des Apparates wurde fortwährend ein Strom Kohlensäure geleitet. Man brachte die Säuren und das Zink so in den Ballon, dass dabei keine Spur von Luft eintreten konnte. Die Gase, welche sich durch die Reaction der Säuren auf das Zink entwickelten, wurden durch eine U-Röhre geleitet, welche zur Beseitigung der salpetrigen Säure krystallisirtes

doppeltkohlensaures Natron und zur vollständigen Austrocknung noch geschmolzenes Chlorcalcium enthielt. Von hier aus gingen sie durch eine böhmische Glasröhre, welche zum Theil mit Kupferoxyd, zum Theil mit metallischem Kupfer gefüllt war. Diese Röhre wurde erhitzt und diente sowohl zur Oxydation des Wasserstoffs als auch zur Reduction der Oxyde des Stickstoffs, welche sich bei der Reaction gebildet hatten. Sie wurden vor und nach dem Versuche, mit Kohlensäure gefüllt, gewogen. Der aus dieser Röhre austretende Wasserdampf, der Stickstoff sowie die Kohlensäure, welche den Apparat fortwährend durchströmte, passirten nun eine U-Röhre, welche in ihrem Innern zuerst ein kleines Reservoir enthielt, bestimmt zur Condensation des Wasserdampfes und überdies noch geschmolzenes Chlorcalcium zur vollständigen Absorption. Endlich wurde das Gemenge von Kohlensäure und Stickstoff in graduirten mit verdünnter Kalilauge gefüllten Röhren aufgefangen.

Wenn eine hinreichende Menge Zink gelöst schien, so entfernte man die überschüssigen Stangen, wusch und trocknete sie ab und bestimmte ihren Gewichtsverlust. Durch die in dem Ballon zurückbleibende Flüssigkeit wurde ein rascher Kohlensäurestrom geleitet, bis alle in dem Wasser gelösten Gase deplacirt waren, was man daran erkannte, dass die in der graduirten mit Kalilauge gefüllten Röhre ankommenden Gase vollständig absorbirt wurden. Jede Operation dauerte 12—15 Stunden. Darauf nahm man 10 C.-C. der zinkhaltigen Flüssigkeit und titrirte sie mit Chamaeleon, um die darin enthaltene Menge der salpetrigen Säure zu bestimmen. Hierauf wurden 500 C.-C. derselben Flüssigkeit mit einem Alkali destillirt, das Ammoniak aufgefangen und mit Säure titrirt. Da das gesammte Volumen der Flüssigkeit bekannt war, so wurden salpetrige Säure und Ammoniak auf dasselbe berechnet.

Durch diese verschiedenen Bestimmungen erhielt man 1) die Quantität des aufgelösten Zinks; 2) die Quantität des dem Kupferoxyd entzogenen u. des an das metallische Kupfer gebundenen Sauerstoffs; 3) die des entstandenen Wassers; 4) die Menge des entwickelten Stickstoffs; 5) die Menge Ammoniak; 6) die Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen salpetrigen Säure. Diese letzte Zahl wurde nur als eine approximative betrachtet, besonders wegen der Unsicherheit, mit der die Bestimmungsmethode behaftet ist. Der Vf. berechnete sie durch Differenz, indem er die Quantität des fehlenden und folglich unter dem Einflusse der Bildung der salpetrigen Säure oxydirten Zinks aufsuchte. Aus dem entstandenen Wasser berechnete man den durch das Zink entwickelten Wasserstoff und den dem Kupferoxyd entzogenen Sauerstoff. Aus der letzteren Zahl und der Gewichtsveränderung der Kupfer- und Kupferoxydröhre ergab sich dann der an das Kupfer gebundene Sauerstoff. Man erhielt so den Sauerstoff, der von der Desoxydation der Stickstoffoxyde herrührte. Aus dem Volumen des Stickstoffs wurde endlich das Gewicht desselben berechnet.

Nachdem so das Gewicht des Stickstoffs und des Sauerstoffs bestimmt war, sah man zu, ob die Menge des ersteren mehr als $^4/_7$ des letzteren betrug. In diesem Falle nahm man an, dass man ein Gemenge von Stickoxydul (x) und Stickoxyd (y) hatte und berechnete beide durch folgende Formeln, in denen a das Gewicht des Stickstoffs und o das Gewicht des Sauerstoffs ist:

$$x = 11\left(\tfrac{2}{7}a - \tfrac{1}{4}o\right); \qquad y = 15\left(\tfrac{1}{4}o - \tfrac{1}{7}a\right).$$

Wenn weniger Sauerstoff gefunden wird, als zur Umwandlung sämmtlichen Stickstoffs in Stickoxydul erforderlich ist, so berechnet man die Menge des freien Stickstoffs leicht nach den bekannten Formeln.

In den folgenden Tabellen findet man: 1) die Mengen der Säuren (wasserfrei gedacht), welche in Berührung mit Zink gebracht wurden, in Grammen; 2) die Producte der Reaction auf 1 Aequ. Zink berechnet, d. h. die gefundenen Zahlen mit $\frac{Zn}{b}$ multiplicirt, wo b die Menge des wirklich gelösten Zinks und Zn = 33 ist; 3) die Menge des durch die Bildung der verschiedenen Producte: Ammoniak, Wasserstoff, Stickstoff etc. gelösten Zinks, indem 1 Aequ. Ammoniak die Oxydation von 8 Aequ. Zink verlangt etc. 4) Die Menge der wasserfreien Salpetersäure, welche verbraucht ist zur Oxydation des Zinks oder zur Bildung der Reactionsproducte: so verlangt 1 Aequ. Ammoniak, Stickstoff etc. um zu entstehen die Zersetzung von 1 Aequ. wasserfreier Salpetersäure. 5) Die Mischungen wurden stets mit so viel Wasser versetzt, dass das Gesammtvolumen genau 1 Liter betrug.

1. Salpetersäure und Zink.

Angewendete resp. erzeugte Salpetersäure	Oxydirtes Zink	Verbrauchte Salpetersäure	Angewendete resp. erzeugte Substanzen	Oxydirtes Zink	Verbrauchte Salpetersäure	Angewendete resp. erzeugte Substanzen	Oxydirtes Zink	Verbrauchte Salpetersäure
2			4			6		
0,925	12,61	2,62	0,790	12,26	2,51	0,856	12,98	2,66
1,004	11,83	3,87	0,984	11,01	3,60	1,000	11,79 }	3,86
"	"	"	"	"	"	0,412	2,47	1,01
4,613	8,56	6,84	5,690	9,73	7,97	3,315	5,76	4,72
	33,00	13,33		33,00	14,08		33,00	12,25
8			10			12		
0,916	14,21	2,91	0,712	11,06	2,26	0,719	11,17	2,28
0,910	10,78	3,53	0,701	8,26	2,70	0,780	8,60	2,82
0,519	1,91	0,78	0,275	1,65	0,78	0,210	1,26	0,52
3,613	6,10	4,99	6,927	12,03	9,84	6,892	11,97	9,79
	33,00	12,21		33,00	15,58		33,00	15,41
14			16			18		
0,942	14,62	3,00	0,969	15,05	3,06	0,724	11,24	2,80
0,241	2,84	0,93	0,526	3,84	1,26	0,024	0,30	0,09
1,538	9,29	2,19	1,376	8,27	3,45	1,555	9,28	3,32
3,595	6,25	5,11	3,563	5,84	4,73	6,920	12,18	9,83
	33,00	11,23		33,00	12,50		33,00	16,04
20								
0,986	12,83	2,63						
"	"	"						
1,398	11,25	4,58						
5,605	8,84	7,28						
	33,00	14,49						

2. Schwefelsäure, Salpetersäure und Zink.

Angewendete resp. erzeugte Substanzen	Oxydirtes Zink	Verbrauchte Salpetersäure	Angewendete resp. erzeugte Substanzen	Oxydirtes Zink	Verbrauchte Salpetersäure	Angewendete resp. erzeugte Substanzen	Oxydirtes Zink	Verbrauchte Salpetersäure
46			45			44		
			0,5			1		
0,997	32,92		0,9006	29,73		0,8448	27,86	
			0,121	1,88	0,36	0,290	4,50	0,92
0,005	0,06 (1)		0,012	0,14	0,05	0,010	0,12	0,04
"			0,027 (3)	0,16	0,07	0,044 (3)	0,26	0,11
"	0,02 (2)		0,627	1,09	0,89	0,150	0,36	0,21
	33,00			33,00	1,39		33,00	1,28
42			40			38		
2			4			6		
0,460	21,78		0,361	11,91		0,0555	1,38	
0,561	8,71	1,76	1,179	18,31	3,75	1,801	27,79	5,72
0,062	0,37	0,24	0,106	0,63	0,41			
						0,226	1,36	0,56
1,233	2,14	1,75	1,238	2,15	1,76	1,059	1,84	1,51
	33,00	3,77		33,00	5,92		33,00	8,79
36			34			32		
5			10			12,5		
0,033	0,11		0,022	0,07				
1,471	22,84	5,67	1,152	17,89	3,66	1,066	16,40	3,36
0,019	0,22	0,07	0,065	0,77	0,26	0,205	2,42	0,79
1,466	8,45	3,46	1,900	11,40	4,66	2,011	12,07	4,91
0,795	1,38	1,13	1,660	2,67	2,35	1,215	2,11	1,73
	33,00	10,33		33,00	10,93		33,00	10,79
36			38			24		
15			17,1			21		
0,331	12,90	2,64	1,210	18,80	3,85	0,746	11,58	2,37
0,622	7,33	2,40	0,079	0,93	3,05	0,076	0,90	0,29
1,779	10,67	4,37	1,609	9,65	3,95	1,530	9,12	3,73
1,209	2,10	2,98	2,084	3,62	2,96	5,930	10,80	8,43
	33,00	12,39		33,00	13,81		33,00	14,82

1) Stickstoff aus der Luft oder der Schwefelsäure; zufällig beigemengt. 2) Verlust. 3) Diese kleinen Mengen von Stickoxydul weisen auf eine Fehlerquelle hin. Da die angewandten Mengen der Salpetersäure sehr unbedeutend waren, so musste die geringste Menge von Sauerstoff oder Luft in dem Apparate oder in der Kohlensäure im Verhältnisse zum entwickelten Stickstoff sehr bedeutend werden.

3. Salzsäure, Salpetersäure und Zink.

Verbrauchte Salpetersäure
"
4,86
0,35
2,74
"
1,08
8,88
"
8,89
0,10
4,10
"
2,98
11,07
"
2,98
"
5,62
0,38
8,41
12,24

1) Die Mengen der Salzsäure und Salpetersäure sind so gewählt, dass jene von $^9/_{20}$ Aeq. bis $^1/_{20}$ Aeq. ab- und diese von $^1/_{20}$ Aeq. bis $^9/_{20}$ Aeq. zunimmt, so dass die Summe immer $^1/_2$ beträgt. So z. B. bei diesem ersten Beispiele: $16,4 = 365 \times {}^9/_{20}$, u. $2,70 = 54 \times {}^1/_{20}$, u. $^9/_{20} + {}^1/_{20} = {}^1/_2$.

Die Versuche der ersten Tabelle zeigen, dass die Menge des Ammoniaks, die des Zinks, welches sich bei der Bildung desselben oxydirt hat, und die der wasserfreien Salpetersäure, welche jenem den Stickstoff geliefert hat, nicht beträchtlich schwankt, wenn die in der Lösung befindliche Säuremenge abgeändert wird. Die Menge des Stickstoffs nimmt ab, und die des Stickoxyduls wächst, wenn die Concentration der Flüssigkeit zunimmt.

Die zweite Tabelle enthält die Producte der Einwirkung des Zinks auf ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure, bei den einzelnen Versuchen nehmen die Mengen der letzteren im Verhältnisse zur ersteren regelmässig zu. Man ersieht, dass die Wasserstoffmenge regelmässig abnimmt in dem Maasse, wie die Salpetersäuremenge wächst; bei einem gewissen Punkte hört die Wasserstoffentwicklung ganz auf. Man schliesst hieraus, dass die beiden Säuren so auf das Zink einwirken, als wären sie getrennt. Nur wenn die Salpetersäure vorherrscht, bildet sich um die Zinkstangen eine flüssige Salzschicht, in welcher das Zinknitrat in beträchtlichen Mengen vorhanden ist. Um diese Schicht zersetzt die Schwefelsäure das Nitrat schnell, bemächtigt sich des Zinkoxydes und regenerirt die Salpetersäure, welche von Neuem Zink löst und so fort, ohne dass die Schwefelsäure jemals mit dem Metalle in Berührung kommen könnte. Dies erklärt das vollständige Verschwinden des Wasserstoffgases.

Die dritte Tabelle zeigt, dass das Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure auf das Zink ebenfalls einwirkt, als wenn beide Säuren isolirt wären und nicht als wenn sie vorher Königswasser gebildet hätten, welches das Ammoniak zerstört haben würde. Uebrigens löst die Schwefelsäure das Zink weniger rasch als die Salzsäure; denn um die Wirkung von 1 Aequ. Schwefelsäure vollständig zu annuliren, genügen 0,29 Aequ. Salpetersäure, während zur Neutralisirung der Wirkung von 1 Aequ. Salzsäure 0,67 Aequ. Salpetersäure, also mehr als das doppelte nöthig sind.

Die Schwefelsäure deplacirt mit einer sehr grossen Leichtigkeit die Salpetersäure aus dem Zinknitrat, während zur Bildung von Chlorür aus Zinknitrat ein grosser Ueberschuss von Salzsäure und sehr lange fortgesetztes Sieden nöthig ist. Daraus folgt, dass wenn man eine um das Zink gebildete Schicht von Nitrat annimmt, die Salzsäure diese Schicht leichter, ohne sie zu zersetzen, durchdringen, bis zum Zink gelangen und Wasserstoff entwickeln kann.

Es lässt sich hiernach alles auf einfach mechanische Wirkungen zurückführen, welche man mit den Erscheinungen der Polarisation, sei es der Electroden, sei es der Elemente einer Säure oder einer Gasschicht vergleichen kann. Diese Polarisation verhindert den Contact zwischen Metall und Lösungsmittel und hält die chemische Wirkung auf. Es ist also nicht nöthig zur Hypothese von einem Status nascendi der Körper seine Zuflucht zu nehmen. (*C. r. LXX. 550.*)

Ueber Cumarsäure, Hydrocumarin und Hydrocumarinsäure;

von

Constantin Zwenger.

Cumarsäure wird aus dem Cumarin am besten folgendermassen gewonnen: Cumarin wird mit sehr concentrirter Kalilauge in bedeutendem Ueberschusse vorsichtig kochend eingedampft, bis die Lösung schon beim schwachen Erkalten vollkommen fest wird. Man löst in Wasser, säuert mit Salzsäure an und befreit die krystallinisch abgeschiedene Cumarsäure durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser von Salicylsäure und durch Auflösen in verdünntem Ammoniak und Filtriren von unverändertem Cumarin; das Filtrat wird mit salpetersaurem Silber gefällt, der Niederschlag mit Wasser und Salzsäure zersetzt, abermals filtrirt, das Filtrat durch

Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation gebracht. Sie ist in kaltem Wasser nur wenig, in kochendem leichter löslich, krystallisirt daraus in langen farblosen Nadeln; in Weingeist und Aether leichter löslich; die Lösungen reagiren stark sauer und zerlegen kohlensaure Salze; entwickelt beim Erhitzen einen cumarinartigen Geruch, schmilzt bei 195°; lässt sich vorsichtig sublimiren, zerlegt sich bei stärkerem Erhitzen grösstentheils und liefert im Destillate Phenol; zerfällt mit Kalihydrat geschmolzen in salicylsaures und essigsaures Kalium und Wasserstoff; giebt mit *verdünnten* Alkalien, namentlich Ammoniak, Lösungen, die im durchfallenden Lichte gelblich, im reflectirten schön maigrün erscheinen; einbasisch und zweiatomig. Formel $C_9H_8O_3$ (gef. 65,42 C, 4,99 H; 65,4 C, 4,94 H; ber. 65,85 C, 4,87 H). Cumarsäure giebt mit Natriumamalgam keine Melilotsäure.

Ammoniumsalz bleibt beim Verdunsten der mit überschüssigem Ammoniak versetzten Cumarsäurelösung in Form von Krystallen zurück, die freie Cumarsäure enthalten und sich deshalb nicht vollständig in kaltem Wasser lösen. — *Bariumsalz*, $(C_9H_7O_3)_2Ba_2 + H_2O$. Warzige, etwas gelblich gefärbte Krystalle, neutral, in Wasser leicht löslich, Lösungen schwach fluorescirend; das Wasser geht bei über 100° weg (gef. 28,58, 28,48, ber. 28,48 Ba.). — *Bleisalz*, $(C_9H_7O_3)_2Pb$. Weisser, krystallinischer Niederschlag, in überschüssigem essigsauren Blei in der Wärme löslich und daraus in gelben, körnigen Krystallen sich wieder abscheidend (basisches Salz). In Essigsäure löslich, aber theilweise dadurch zersetzt (gef. 39,29, ber. 38,88 Pb). — *Zinksalz* $(C_9H_7O_3)_2Zn$. Seideglänzende feine Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in kochendem; sauer reagirend. (gef. 16,61, ber. 16,65 Zn.) — *Silbersalz*, $C_9H_7O_3.Ag$. Weisser, sehr voluminöser Niederschlag, beim Trocknen zu einem feinen, weissen Pulver zusammenschrumpfend, in Wasser kaum löslich, beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern kein Cumarin, sondern nur Cumarsäure liefernd (gef. 40,08 C, 2,72 H, 39,89, 39,87 Ag; ber. 39,85 C, 2,58 H, 39,85 Ag). — Cumarsäure entsteht aus dem Cumarin $C_9H_6O_2$ durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser. Sie bildet sich in geringen Mengen schon durch die Einwirkung von weingeistiger Kalilösung, doch selbst nach monatelangem Stehen war die Quantität der so entstandenen Säure nur sehr unbedeutend. Endlich findet auch die Bildung schon unter der Einwirkung wässriger Kalilösung statt. Das käufliche Cumarin enthält gewöhnlich etwas Cumarsäure, welche sich durch die grünliche Fluorescenz der ammoniakalischen Lösung zu erkennen giebt. (Früher galt diese Reaction wohl als eine dem Cumarin eigenthümliche.) Bei der Darstellung der Melilotsäure aus Steinklee bildet sich etwas Cumarsäure. Ferner enthält die Verbindung, welche der Vf. früher melilotsaures Cumarin genannt hat (*C.-B. 1863. 805.*), meistens neben Melilotsäure auch Cumarsäure, ja in manchen Fällen scheint sie nur reines cumarsaures Cumarin zu sein ($C_9H_8O_3 + C_9H_6O_2$; gef. 69,59 C, 4,72 H; ber. 69,67 C, 4,32 H). — Die *Fahamblätter*, die in den letzten Jahren von Paris aus als Fahamthee in den Handel kommen, enthalten dieselben Bestandtheile wie der Steinklee: freie Melilotsäure, cumarsaures und melilotsaures Cumarin; dagegen kein freies Cumarin.

Hydrocumarinsäure, $C_{18}H_{18}O$, entsteht beim Behandeln von überschüssigem Cumarin mit Natriumamalgam (bei überschüssigem Natriumamalgam entsteht, wie der Vf. früher gezeigt hat [*C.-B. 1868. 407.*], Melilotsäure). Eine concentrirte Lösung von Cumarin in starkem Weingeiste wird mit breiigem Natriumamalgam versetzt und auf dem Wasserbade einige Stunden lang erhitzt. Die abgeschiedenen Krystalle von hydrocumarinsaurem Natron werden von der alkoholischen Lösung getrennt und mit Alkohol ausgekocht, dann aus Wasser umkrystallisirt und die Lösung mit etwas überschüssiger Salzsäure versetzt, woraus sich nach längerem Stehen die freie Säure krystallinisch abscheidet. — Um aus der alkoholischen Mutterlauge, welche noch eine ziemliche Menge von hydrocumarsaurem Natrium enthält, letzteres zu gewinnen, dampft man zur Trockne, löst den Rückstand mit Wasser, säuert mit Essigsäure schwach an, fällt mit essigsaurem Blei, kocht den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus, zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff, dampft das wässrige Filtrat bis zur Krystallhaut ein und erhält nach mehreren Tagen die Säure krystallinisch. Man reinigt durch Binden an Natron, Zerlegen mit Salzsäure etc.

Feine, farblose, seideglänzende Nadeln oder harte körnige Krystalle (je nach der Concentration der Lösung), in kaltem Wasser nur wenig, leichter in kochendem löslich, in Alkohol und Aether viel leichter löslich, stark sauer reagirend, zersetzt kohlensaure Salze, ohne Geruch und von bitterem Geschmacke, giebt beim Erwärmen

auf dem Wasserbade oder durch Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure Wasser ab und verwandelt sich in das Anhydrid (Hydrocumarin u. s. w.). Zweibasisch und vieratomig. Die meisten Salze geben bei vorsichtigem Erhitzen Hydrocumarin. Die Analyse der Säure ergab 65,61 C, 5,65 H; 65,32 C, 5,61 H; 65,89 C, 5,65 H; ber. 65,45 C, 5,45 H). Giebt mit Natriumamalgam keine Melilotsäure, zerfällt aber beim Schmelzen mit Kalihydrat in salicyl- und essigsaures Kalium und Wasserstoff.

Ammoniumsalz, nicht krystallisirbar, gummiartig, in Wasser leicht löslich, nicht fluorescirend. — *Natriumsalz*, $C_{18}H_{12}Na_2O_6 + 10H_2O$, krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, tafelartigen Prismen, in warmem Wasser leicht löslich, neutral reagirend, verliert mit Alkohol übergossen Wasser (gef. im wasserf. Salze: 12,56, ber. 12,30 Na; gef. im wasserhalt. Salze: 31,78, 32,00; ber. 32,49 H_2O). — *Bleisalz*, $C_{18}H_{16}PbO_6$; weisser, voluminöser Niederschlag, beim Erhitzen auf dem Wasserbade krystallinisch werdend (gef. 38,34; ber. 38,69 Pb). — *Silbersalz*, $C_{18}H_{16}Ag_2O_6$; weisser voluminöser Niederschlag, beim Erwärmen zusammenschrumpfend und krystallinisch werdend (gef. 39,40 C, 3,06 H, 39,71, 40,00 Ag; ber. 39,70 C, 2,94 H, 39,70 Ag). — *Kupfersalz*, $C_{18}H_{16}CuO_6 + 2H_2O$; hellgrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag (gef. 14,92, ber. 14,83 Cu).

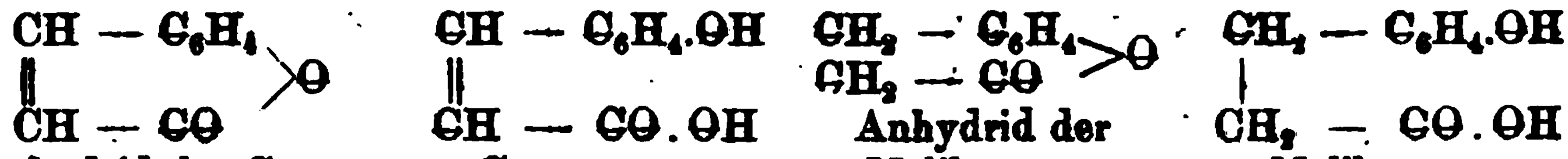
Hydrocumarin, $C_{18}H_{14}O_4$; entsteht durch Austritt von Wasser aus der Hydrocumarinsäure. Dies kann geschehen durch vorsichtiges Erhitzen, oder auch Kochen der wässrigen Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure. In beiden letzteren Fällen scheidet sich das Hydrocumarin unlöslich krystallinisch aus. Am besten stellt man es durch blosses Erhitzen der Hydrocumarinsäure dar; man schmilzt dieselbe rasch, aber vorsichtig in einem Glasröhrchen, übergiesst den erstarrten Rückstand mit absolutem Alkohol und lässt denselben in der Kälte solange darauf einwirken, bis die rückständige Masse weiss oder beinahe weiss ist; trocknet den Rückstand, löst ihn in heissem Chloroform und filtrirt in ein Glas, in welchem sich etwas absoluter Alkohol befindet. Das Hydrocumarin scheidet sich dann in feinen Nadeln aus, die man mit absolutem Alkohol auswäscht. Farblose glänzende Nadeln, bei 222° schmelzend und beim Erkalten fast vollkommen krystallinisch erstarrend; färbt sich bei längerem Schmelzen und wird bei trockner Destillation zerstört. In Wasser, Alkohol und Aether nur spurenweise löslich; in Chloroform leichter; reagirt neutral; wird beim Kochen mit Wasser nicht in Säure verwandelt; geruchlos; der Dampf aber riecht cumarinartig; giebt beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine krystallisirbare Nitroverbindung; wird von Ammoniak selbst in der Wärme nur wenig gelöst und scheidet sich unverändert wieder aus. Ebenso wirkt verdünnte Kalilauge; aber weingeistige Kalilösung giebt Hydrocumarinsäure, ebenso concentrirte wässrige Kalilauge nach längerem Kochen (wobei indess ein Theil zersetzt wird). Mit Natriumamalgam entsteht keine Melilotsäure, allein beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich salicyl- und essigsaures Kalium und Wasserstoff. Die Analyse ergab 73,38 C, 4,88 H; 72,96 C, 4,81 H; 73,18 C, 4,78 H, 73,24 C, 4,21 H; (ber. 73,47 C, 4,76 H).

Auch direct aus Cumarin lässt sich das Hydrocumarin gewinnen, wenn man, wie bei der Darstellung der Melolitsäure verfährt, aber dem Wasser eine kleine Menge Weingeist zusetzt. Das Cumarin wird hierbei durch Addition in Hydrocumarin verwandelt, das sich. z. Th. krystallinisch ausscheidet. Der grösste Theil des Cumarins wird selbstverständlich in Melilotsäure verwandelt.

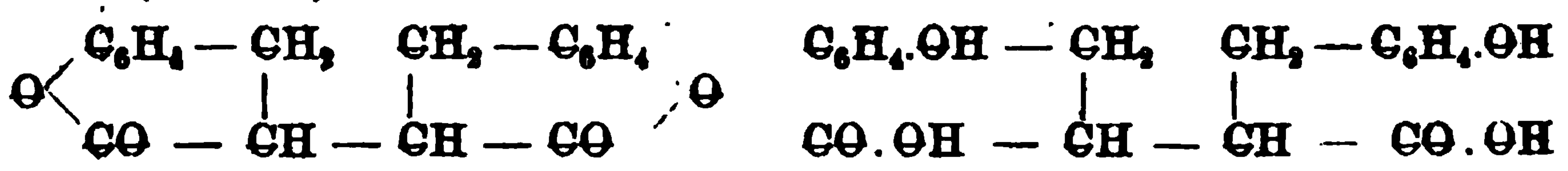
Es folgt hieraus, dass nur das Cumarin (das Anhydrid der Cumarsäure) Wasserstoff direct aufnimmt. Dabei entstehen zwei weitere Anhydride: das der Hydrocumarinsäure (Hydrocumarin), wenn Cumarin im Ueberschusse sich befand, oder das der Melilotsäure, wenn Natriumamalgam überschüssig war. Beide werden durch Wasseraufnahme in alkoholischer Lösung in die entsprechenden Säuren resp. Salze übergeführt:

$2(C_9H_6O_2) + 2H$	=	$C_{18}H_{14}O_4; + 2H_2O$	=	$C_{18}H_{18}O_6$;
Cumarin		Hydrocumarin		Hydrocumarinsäure.
$C_9H_6O_2 + 2H$	=	$C_9H_8O_2; + H_2O$	=	$C_9H_{10}O_3$.
Cumarin		Anhydrid d. Melilotsäure.		Melilotsäure.

Legt man für das Cumarin die Constitutionsformel zu Grunde, welche STRECKER in seinem Lehrbuche der organischen Chemie (1867) zuerst aufgestellt hat, so sind die Constitutionsformeln der hier beschriebenen Verbindungen folgende:



Anhydrid der Cumarsäure (Cumarin). Cumarsäure. Anhydrid der Melilotsäure. Melilotsäure.



Anhydrid der Hydrocumarinsäure (Hydrocumarin). Hydrocumarinsäure.

(*Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII. 23.*)

Untersuchungen über die Respiration des volljährigen Schafes bei Erhaltungsfutter;

von

W. Henneberg, E. Schulze, M. Märcker und L. Busse.

Die Versuche, deren Zahlen-Ergebnisse, so weit sie auf den Respirations-Process Bezug haben, in der w. u. folgenden Tabelle zusammengestellt sind, wurden im Januar und Februar 1868 mit zwei ausgewachsenen Hammeln der grobwolligen Landrace Göttinger Gegend, welche Anfangs Juni zuletzt geschoren waren, ausgeführt. Das Lebendgewicht betrug zur Versuchszeit bei dem einen Thiere $45^1/_2$, bei dem anderen 50 Kilogr., wovon etwa 2,5 bezw. 2,4 Kilogr. auf Wolle zu rechnen. Die Hammel erhielten, ausser 6 Grm Kochsalz, per Tag und Stück und Brunnenwasser ad libitum, so viel Wiesenheu mittlerer Güte, als zur annähernden Erhaltung in normalem Erhaltungszustande erforderlich war.

Die Fütterung geschah in einer I. Versuchsperiode vorwiegend am Tage, zwischen Morgen und Abend, in einer II. Periode vorwiegend in der Nacht und unterblieb während eines vereinzelten 24stündigen Zeitraumes gänzlich. Tränkwasser wurde durchgehends nur am Tage verabreicht. Der gemeinsame Aufenthaltsort der in eisernen Zwangställen einzeln untergebrachten Hammel war der Kasten eines Petterkofer'schen Respirationsapparats. Letzterer wurde von Zeit zu Zeit jedesmal 24 Stunden hindurch der Art in Thätigkeit gesetzt, dass die Respirationsproducte während der Taghälfte getrennt von denen während der Nachthälfte zur Bestimmung gelangten. Diesen Bestimmungen gingen Bestimmungen der Lebendgewichtsveränderungen, sowie der sensibeln Einnahmen und Ausgaben der Thiere nebenher. Die benutzten Stalleinrichtungen und Untersuchungsverfahren sind anderwärts*) ausführlich beschrieben.

Die Angaben beziehen sich auf beide Versuchsthiere zusammengenommen. Die eingeklammerten Zahlen bei Grubengas sind durch Interpolation gewonnen. — Dass in der Columne für „Wasserdampf ausgeschieden" 2 Werthe, 1 minimaler und 1 maximaler, verzeichnet stehen, hat folgenden Grund. Die mit dem Weender-Respirationsapparate angestellten Controlversuche (Verbrennung von Kerzen) haben gelehrt, dass derselbe zwar für die Kohlensäure-Bestimmung sehr Befriedigendes leistet, weit weniger Befriedigendes dagegen für die Wasserbestimmung. Während die unmittelbaren Ergebnisse sich bei der Kohlensäure unmittelbar verwerthen liessen, bedurften dieselben bei Wasserdampf, um brauchbar zu werden, einer additiven, zwischen etwa 60 und 150 Grm. für einen 12stündigen Versuch schwankenden Correction, wovon der höhere Betrag in den vorliegenden Fällen die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hatte. Die in die Tabellen aufgenommenen Werthe für Wasserdampf sind mit dieser Correction versehen; die Angaben „799—888" u. s. w. bedeuten, dass die Quantität des in der betr. Versuchszeit von den beiden Thieren durch Lunge und Haut ausgeschiedenen Wassers 799 bis 888 Grm. betragen und wahrscheinlich in der Nähe von 888 Grm. gelegen haben wird. — Unter „Perspirations-Verlust" hat man die Differenz: (Lebendgewicht zu Anfang des Versuchs + sensible Einnahmen während desselben) minus (Lebendgewicht am Schlusse des Versuchs + sensible Ausgaben) zu verstehen. — Wird der Perspirations-Verlust von der Summe der Respirationsproducte (Kohlensäure + Grubengas + Wasserdampf) in Abzug gebracht, so resultirt bekanntlich nach Pettenkofer's Auffassung der Sauerstoff-Zuschuss, den die Atmosphäre zur Bildung der Respirationsproducte geliefert hat. Es ist danach

*) Journal für Landwirthschaft, Jahrg. 1869 u. 70; und Neue Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer, erstes Heft.

No des Versuchs	Datum 1868	Mittlere Stall-temperatur am Tage °C.	Mittlere Stall-temperatur in der Nacht °C	Heu verzehrt am Tage grm.	Heu verzehrt in der Nacht grm.	Heu verzehrt in 24 Stund. grm.	Wasser-consum in 24 St. g r	Kohlensäure ausgeschieden am Tage grm.	Kohlensäure ausgeschieden in der Nacht grm.	Kohlensäure ausgeschieden in 24 Stund. grm.	Grubengas ausgeschieden am Tage grm.	Grubengas ausgeschieden in der Nacht grm.	Grubengas ausgeschieden in 24 Stund. grm.	Wasserdampf ausgeschieden am Tage grm.	Wasserdampf ausgeschieden in der Nacht grm.	Wasserdampf ausgeschieden in 24 Stunden grm.
I. Fütterung vorwiegend am Tage.																
1. und 2.	Jan. 22.	13,6	13,8	1809	624	2433	3376	877	756	1633	3,1	(0,1)	3,2	799— 888	851 — 958	1650-1836
3. und 4.	- 24/25.	9,4	9,2	1824	684	2508	2757	777	691	1468	(2,8)	(0,1)	2,9	603— 693	665 — 784	1268-1441
5. und 6.	- 27/20.	14,7	12,6	1736	723	2459	3036	864	715	1579	2,6	(0,1)	2,7	972—1060	778 — 864	1750-1924
Mittel	—	12,6	11,9	1790	677	2467	3224	839	721	1560	2,8	(0,1)	2,9	791— 880	765 — 850	1556-1730
II. Fütterung vorwiegend in der Nacht.																
1. und 2.	Jan. 31.	13,9	14,3	590	1685	2275	3198	719	806	1525	0,2	(2,8)	3,0	640 — 731	961—1048	1601-1779
3. und 4.	Febr. 4.	14,0	13,2	653	1588	2241	?	706	842	1548	0	(2,8)	2,8	749 — 840	931—1022	1680-1862
5. und 6.	- 6/7.	13,5	11,9	586	1499	2085	?	693	815	1508	(0,1)	(2,8)	2,9	697 — 788	881— 964	1578-1752
Mittel	—	13,8	13,1	610	1591	2201	?	706	821	1527	0,1	(2,8)	2,9	795 — 786	924—1011	1619 1797

No. des Versuchs	Perspirations-Verlust am Tage grm.	Perspirations-Verlust in der Nacht grm.	Perspirations-Verlust in 24 Stunden grm.	Atmosphärischer Sauerstoff verbraucht am Tage grm.	Atmosphärischer Sauerstoff verbraucht in der Nacht grm.	Atmosphärischer Sauerstoff verbraucht in 24 Stunden grm.	Sauerstoffgehalt der ausgeschiedenen Kohlensäure am Tage grm.	Sauerstoffgehalt der ausgeschiedenen Kohlensäure in der Nacht grm.	Sauerstoffgehalt der ausgeschiedenen Kohlensäure in 24 Stund. grm.	Auf 1 Gew. Th. verbrauchten atmosphär. Sauerstoff wurden Gew. Th. Sauerstoff in Form von Kohlensäure ausgeschieden am Tage	Auf 1 Gew. Th. … in der Nacht	Auf 1 Gew. Th. … in 24 Stunden
I. Fütterung vorwiegend am Tage.												
1. und 2.	1237	1033	2270	442—531	574—661	1016—1192	638	550	1188	1,44—1,20	0,96—0,83	1,17—1,00
3. und 4.	1105	913	2018	278—368	443—526	721 — 893	565	503	1068	2,03—1,54	1,14—0,96	1,48—1,19
5. und 6.	1277	1077	2354	562—650	416—502	778 —1152	628	520	1148	1,12—0,97	1,25—1,04	1,17—1,00
Mittel	1206	1008	2214	427—516	477—563	904 —1079	610	524	1134	1,43—1,18	1,10—0,93	1,25—1,05
II. Fütterung vorwiegend in der Nacht.												
1. und 2.	1002	1348	2350	357—448	522—609	879—1057	523	586	1109	1,46—1,17	1,12—0,96	1,26—1,05
3. und 4.	922	1254	2176	533—624	522—613	1055—1237	513	612	1125	0,96—0,82	1,17—1,00	1,07—0,91
5. und 6.	984	1178	2162	406—497	521—604	927—1101	504	583	1087	1,24—1,01	1,14—0,98	1,18—1,00
Mittel	969	1227	2196	432—523	521—608	953—1131	513	597	1110	1,21—0,98	1,15—0,98	1,16—0,98
Entziehung des Futters (nach vorhergehender Fütterung vorwiegend am Tage).												
1. und 2.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

selbstverständlich, dass auch in die Columnen für „Atmosphärischer Sauerstoff verbraucht" und für „Gewichtsverhältniss zwischen verbrauchtem und in der Form von Kohlensäure ausgeschiedenem Sauerstoff" (letzte Rubrik der Tabelle) Grenzwerthe zu stehen kommen mussten.

Aus der Tabelle ergiebt sich u. A. Die *Kohlensäure-Ausgabe* der Thiere in der Taghälfte eines 24stündigen Zeitraums war verschieden von der in der Nachthälfte; der Unterschied wurde jedoch nicht durch die Tageszeit als solche bedingt, sondern durch die Vertheilung des Futters auf die beiden Tageshälften. Bei vorwiegender Fütterung am Tage wurde am Tage mehr Kohlensäure ausgeschieden, als in der Nacht, und umgekehrt, dergestalt, dass im Durchschnitte der Mehrconsum von Heu am Tage oder in der Nacht zu der Mehrproduction von Kohlensäure in annähernd constantem Verhältnisse stand (auf je 1 Grm. Heu mehr kamen 0,11 bis 0,12 Grm. Kohlensäure mehr*). In demselben Verhältnisse war nach den betreffenden Durchschnittszahlen die 24stündige Kohlensäure-Production von dem 24stündigen Heuconsum abhängig: 2467—2201 = 266 Grm. Heu mehr verzehrt, in der I. Versuchsperiode lieferten 1560—1527 = 33 Grm. Kohlensäure mehr, demnach 1 Grm. Heu 0,12 Grm. Kohlensäure. Die Abweichungen der Einzelresultate von den Durchschnittsresultaten lassen sich, ausser durch Beobachtungsfehler, ausreichend erklären durch ungewöhnlich ruhiges oder unruhiges Verhalten der Thiere, durch Futterverzehr zu ungewöhnlicher Zeit, insbesondere aber durch ungewöhnliche Energie des Stoffwechsels zur Bestreitung eines ungewöhnlichen Wärmeaufwandes, um die Körpertemperatur gleich zu erhalten. — Mit der 12stündigen *Wasserperspiration* verhielt es sich im Grossen und Ganzen, wie mit der 12stündigen Kohlensäure-Ausscheidung. Sie war ebenfalls in den beiden Tageshälften verschieden und überwog durchschnittlich in derjenigen, in welcher die Thiere vorwiegend gefüttert wurden; ausnahmslos in allen einzelnen Fällen indess nur bei den Versuchen mit vorwiegender Fütterung in der Nacht. Muthmasslich hängt dieses Verhalten mit dem Umstande, dass die Thiere nur am Tage Tränkwasser erhielten, in der Weise zusammen, dass die Aufnahme von Tränkwasser eine Vermehrung der Wasserperspiration bewirkte, das Maximum der Wirkung indess nicht sogleich, sondern erst später eintrat. — Zwischen 24stündiger Kohlensäure- und 24stündiger Wasserdampf-Ausscheidung der Thiere bestand im Allgemeinen Parallelismus: um so grösser oder kleiner der Betrag der einen, um so grösser oder kleiner war auch der der anderen. — Die *Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff* in den Organismus der Thiere und dessen Wiederausscheidung in der Form von Respirationsproducten gingen nicht immer gleichen Schritt, es kam vielmehr vor, dass der eine Process zeitweilig dem anderen voraneilte, zeitweilig dahinter zurückblieb und erst im Verlaufe längerer Zeit Ausgleichung stattfand. Der Wechsel von Sauerstoff-Aufspeicherung und Sauerstoff-Zuschuss des Körpers hielt mit dem Wechsel von Tag und Nacht keinen regelmässigen Rhythmus ein. — Bei *vollständiger Entziehung des Futters* an einem vereinzelten Tage sank die 24stündige Kohlensäure- und Wasserdampf-Ausscheidung der Thiere auf nahezu die Hälfte der gewöhnlichen herab; die Abnahme war in der dem vorhergehenden Futtertage benachbarten Tageshälfte weniger bedeutend, als in der davon entfernteren. (*C. Bl. med. Wiss., VIII. 353 u. 369.*)

---

*) (1790—677) : (839—721) = 1 : 0,11.
(1591—610) : (821—706) = 1 : 0,12.

Kleine Mittheilungen.

Zweckmässige Gefässe zu Vegetationsversuchen mittels Wassercultur nach W. Knop. Um die Ausbildung von Kryptogamen und Infusorien in den wässrigen Lösungen der Mineralsalze zu verhüten, in welchen man bei Wasserculturen Pflanzen wachsen lässt, muss man dieselben vor Licht schützen. Man hat die Gefässe bisher gewöhnlich mit Papier umwunden, oder mit einem Blechmantel versehen. Knop hat im Laufe dieses Sommers eine Reihe verschiedener Gewächse, einjährige und Bäume, in kobaltblauen Gläsern gezogen, die mit einen irdenem Deckel oben zugedeckt wurden, in dessen Mitte sich ein Loch befand, in welches die Pflanze wie sonst üblich mittels Kork und Baumwolle eingesetzt wurden. Es hat sich keine Spur von störenden Gewächsen niederer Ordnungen in den Lösungen gezeigt, während das Glas soviel Licht durchlässt, dass man die Wurzeln continuirlich beobachten kann. Die Weinrebe gedeiht vortrefflich in einer wässrigen Lösung der bekannten Mineralsalze.

Ueber Verwitterung von Steinkohlen; von Dr. E. Richters.*) Steinkohlen, welche durch längere Lagerung an der Luft sich in gewisser chemischer und physikalischer Beziehung verändert, dabei an Heizkraft, Verkokungs- und Vergasungswerth, Backfähigkeit etc. eingebüsst haben, nennt man verwittert. Der Vf. ist durch Versuche und theoretische Betrachtungen zu einer Erklärung dieses Processes gelangt, auf deren Einzelheiten wir verweisen, während wir uns hier auf eine Zusammenstellung der Hauptresultate dieser Untersuchungen beschränken.

1) Die Verwitterung ist die Folge einer Aufnahme von Sauerstoffgas, welches einestheils einen Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der Steinkohlen zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, anderentheils direct in die Zusammensetzung der Kohle eintritt.

2) Der Verwitterungsprocess beginnt mit einer Absorption von Sauerstoffgas. Erwärmen sich in Folge dieses oder eines anderen Vorganges die Kohlen während der Lagerung, so tritt nach Maassgabe der Temperaturerhöhung eine mehr oder weniger energische chemische Reaction ein (die der Vf. ihrem Verlaufe und ihren Grenzen nach im ersten Theile [*a. a. O.*] der Arbeit charakterisirt hat), anderenfalls verläuft der Oxydations-(Verwitterungs-)Process so langsam, dass sich in der Mehrzahl der Fälle die innerhalb Jahresfrist eintretenden Veränderungen technisch wie analytisch kaum mit Sicherheit feststellen lassen.

3) Die Feuchtigkeit als solche hat direct keinen begünstigenden Einfluss auf die Verwitterung. Gegentheilige Beobachtungen werden sich immer auf den Umstand zurückführen lassen, dass manche, besonders an leicht zersetzbarem Schwefelkies reiche oder in Berührung mit Wasser bald zerfallende Kohlen sich unter gleichen Verhältnissen im feuchten Zustande ausnahmsweise rascher erhitzen, als im Trocknen.

4) Solange die Temperaturerhöhung gewisse Grenzen (170—190°) nicht übersteigt, treten bei der Verwitterung bemerkenswerthe Gewichtsverluste nicht ein; das bekannte Verhalten der Kohle zum Sauerstoffe lässt vielmehr geringe Gewichtszunahmen, wie sie von Reder mit Sicherheit constatirt worden sind, annehmbar erscheinen.

5) Für die Erklärung der Abnahme des Brennwerthes, des Verkokungswerthes (bezüglich der Quantität), der Backfähigkeit und des Vergasungswerthes, welche die Kohlen durch Verwitterung erleiden, bedarf es nicht der von mehreren Seiten unterstellten Annahmen „einer neuen Gruppirung der Atome“, vielmehr erklären sich die angedeuteten Verschlechterungen hinreichend aus der absoluten und relativen Abnahme des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und der absoluten Zunahme des Sauerstoffs, die in Folge der Verwitterung eintritt. *(Polyt. Journ. CXCVI. 317.)*

Zur Chemie des Kupfers; von Sterry Hunt. Das Kupferchlorür hat grosse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen; es löst sich demzufolge nicht nur in den Chloriden der Alkali- und Erdmetalle, sondern auch in Chlorzink, Eisenchlorür, Manganchlorür, Kupferchlorid etc. Demzufolge vermag das Kupferoxydul die Lösungen von Chlormagnesium, Chlorzink, Eisenchlorür etc. unter Abscheidung der Oxyde dieser Metalle zu zersetzen. Chlormagnesium und Kupferoxydul z. B. zersetzen sich unter Abscheidung von Magnesiahydrat und Bildung eines Doppelsalzes in Chlormagnesium und Kupferchlorür. Die Flüssigkeit giebt, wenn ein beträchtlicher Ueberschuss von Chlormagnesium vorhanden ist, beim Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag. Bei der Einwirkung von Eisenchlorür und Kupferoxydul entsteht nicht Eisenoxydul sondern Eisenoxyd, indem $1/_3$ des Kupfers zu Metall reducirt wird:

$$3\,Cu_2O + 2\,FeCl = 2\,Cu_2Cl + 2\,Cu + Fe_2O_3.$$

In dieser Weise lässt sich aus einer Lösung von Eisenchlorür durch Kochen mit Kupferoxydul sämmtliches Eisenoxyd gemengt mit metallischem Kupfer niederschlagen. Kupferoxyd und Eisenchlorür geben zusammen einen Niederschlag von Eisenoxyd, wobei Kupferchlorür und Kupferchlorid entstehen:

$$3\,CuO + 2\,FeCl = Cu_2Cl + CuCl + Fe_2O_3.$$

---

*) Fortsetz. von S. 245.

Die Reaction wird indess durch die Gegenwart des Kupferchlorürs sehr verzögert, was man vermeiden kann, wenn man Chlornatrium zusetzt und erhitzt. Digerirt man eine Lösung von Eisenchlorür und Chlornatrium mit einem beträchtlichen Ueberschusse von Kupferoxyd, so verbindet sich dieses mit dem Kupferchloride zu einem unlöslichen Oxychloride. Das bei diesen Reactionen entstandene Eisenoxyd enthält etwas Eisenoxychlorid, welches in Salzlösungen unlöslich, dagegen in reinem Wasser zum Theil löslich ist, aber diese Löslichkeit durch Behandlung des Niederschlags mit Alkohol und Trocknen wieder verliert. Der Vf. fand in zwei solchen Niederschlägen 11 und 20 Aequ. Eisen auf 1 Aequ. Chlor. *(C. r. LXIX. 1357.)*

Auf diese Reactionen gründet sich die Methode zur Extraction der Kupfererze von St. Hunt und J. Douglas. *(C.-Bl. 1870. 296.)*

Ueber Thonerdehydrat als Klärungsmittel für Zuckerlösungen behufs deren Polarisation; von Dr. C. Scheibler. Nach Versuchen, welche Alb. Langen auf Veranlassung des Vfs. ausgeführt hat, ist die Anwendung der Thonerde zum Klären trüber Zuckerlösungen bequem und in jeder Beziehung unbedenklich. Man stellt das Thonerdehydrat am besten gleich in einer grösseren Menge dar, indem man eine nicht zu concentrirte Lösung von schwefelsaurer Thonerde oder von Alaun mit Ueberschuss von Ammoniak versetzt und den Niederschlag durch Decantiren so oft auswäscht, bis alle Salze und das Ammoniak verschwunden sind, so dass rothes Lackmuspapier nicht mehr gebläut wird. Man hebt den Brei in verschliessbaren Flaschen auf; zur Klärung von 13,024 Grm. Zucker in einem Kölbchen von 50 C.-C. wurden etwa 3, höchstens 5 C.-C. des Thonerdebreis mittels einer Pipette zugesetzt, bis zur Marke eingestellt, umgeschüttelt und filtrirt. Die Filtrate wurden stets ausserordentlich „klar“ und „blank“, zum Theil entfärbt und liessen sich vortrefflich polarisiren. Um das Volumen zu erfahren, welches die hinzugefügte Thonerde einnimmt und um welches sonach die Zuckerlösung vermindert wird, trocknete man 10 C.-C. des Breies ein und erhielt nach dem Glühen einen Rückstand von 0,2 Grm. Da das spec. Gew. der Thonerde = 4,15 ist, so nehmen die 10 C.-C. 0,048 C.-C. ein; weil aber zu den Versuchen nur 3—5 C.-C. nöthig sind, so kann die Raumverminderung des Kölbchens nur etwa 0,015—0,025 betragen, was eine nicht in Betracht zu bringende Grösse ist. *(Z. d. Ver. f. Rübenzucker-Ind. 1870. 223; Polyt. Journ. CXCVII. 175.)*

Technische Notizen.

Schwarz gefärbte, beschwerte Seide entzündet sich, wenn sie auf 100° erhitzt wird und dann an die Luft kommt, von selbst. Bei der Aufbewahrung solcher Seide soll man daher nicht versäumen, dieselbe ein wenig feucht zu halten, was bei der immer stärker werdenden Beschwerung der Seide sehr zu beachten ist. *(Musterzeitung XIX. 194.)*

Die Anwendung der Carbolsäure als fäulnisswidriges Mittel in den verschiedenen Branchen der Lederbereitung hat sich Baudet in Paris patentiren lassen. Ein Zusatz von einigen Tausendstel zu den in der Gerberei angewandten Flüssigkeiten und anderen Agentien soll dem Verderben der Häute während der Verwandlung in Leder sowie auch des fertigen Leders vorbeugen. *(Deutsche Ind.-Ztg. 1870. 300.)*

Die Unterdrückung des Strassenstaubes mittels Chlorcalciums und Kochsalz, $^1/_2$ bis 1 Pfd. gelöst in 10 Pfd. Wasser, hat sich nach in England gemachten Erfahrungen bewährt, besonders auf macadamisirten Wegen, deren Material dadurch so hart und dicht wird, dass selbst bei ganz trockenem Wetter kein Staub entsteht. Die Oberfläche der Strassen bleibt fest u. von Abnutzung ist nichts zu sehen. *(Bresl. Generalbl. 1870. 16.)*

Leim, der durch Feuchtigkeit nicht erweicht. 1 Loth Sandarac, 1 Loth Mastix in $^1/_4$ Quart Weingeist gelöst, dazu 1 Loth hellen Terpentin. Diese Lösung wird heiss einer heiss bereiteten, mit Hausenblase versetzten dickflüssigen Leimlösung zugesetzt und durch ein Tuch geseiht. *(Polyt. Notizbl. 1870. Nr. 7.)*

Ueber Beleuchtung mit Carboline nach Philipp's Verfahren *(Centralbl. 1870. 878.)* sind zufolge einer Mittheilung von Kellner in Köln Versuche ausgeführt worden, welche höchst befriedigende Resultate ergeben haben: das Licht einer Flamme von der Grösse eines 10-Groschenstückes ergab eine Lichtstärke von 90—100 Stearinkerzen und gestattete, in einer Entfernung von 25 Schritt die kleinste Schrift noch deutlich zu lesen. Den Sauerstoff bereitete man mittels Kupferchlorür (nach Mallet's Verfahren *(Centralbl 1868. 238.)*. Eine zu diesem Zwecke besonders construirte Lampe *(Carboxygenlampe)* erwies sich als völlig zweckentsprechend: der Sauerstoffstrom, welcher, unbeschadet der Helligkeit, mit $1^1/_2$ Th. Luft verdünnt war, strömt durch einen runden Brenner von horizontaler Richtung in die Flamme und wirkt, indem er dieselbe umstreicht, zugleich als Kühler: Glascylinder sind nicht erforderlich, der Docht braucht nicht verschnitten und nur höchstens nach zwei Monaten erneuert zu werden. Die Fabrication des Carboline ist fast in allen Ländern patentirt. *(Journal für Gasbel. 1870. 312.)*

Als Bierbouquet wird in der Gegend von Gotha und Hildburghausen eine goldgelbe Tinctur verwendet, welche aus einer Auflösung von Citronenöl und ätherischem Vulcanöl in fuseligem Weingeiste besteht und mit Curcuma gefärbt wird. *(Der Bierbrauer; durch Polyt. Centralbl. XXIV. 1008.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 35. **Chemisches Central-Blatt.** 31. August 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

L. Pfaundler und **H. Platter**, Ueber die Wärmecapacität des Wassers in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums. *(Wien. Anz. 1870. 143.)* — ***H. St.-Claire Deville**, Antwort auf die Bemerkungen von Jamin, C.-Bl. 1870. 529. *(C. r. LXXI. 368.)* — ***Achille Cazin**, Ueber die innere Arbeit der Gase. *(Ann. Chim. Phys. [4] XIX. 5; Philos. Mag. [4] XL. 81.)* — ***W. Marshall Watts'**, Die Spectren des Kohlenstoffes. *(Philos. Mag. [4] XL. 100.)* — ***J. Norman Lockyer**, Spectroskopische Beobachtungen der Sonne. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 354.)* — ***G. M. Seabroke**, Ueber die Bestimmung der Corona als ein solares oder terrestrisches Phänomen. *(Philos. Mag. [4] XL. 117.)* — **Edm. Weiss** giebt eine Zusammenstellung der sich auf die *Physik der Sonne* beziehenden Beobachtungen während der totalen Sonnenfinsterniss vom 18. August 1868 und der Resultate, welche sich aus der Gesammtheit dieser Beobachtungen folgern lassen. *(Wien. Anz. 1870. 163.)* — **Joh. Czermak**, Ueber Schopenhauer's Theorie der Farbe, ein Beitrag zur Geschichte der Farbenlehre. *(Wien. Anz. 1870. 143.)* — **Boettger** empfiehlt, um die *Farbenwandlung* des von Meusel *(C.-Bl. 1870. 164.)* beschriebenen Quecksilberjodid-Silberjodids und Quecksilberjodid-Kupferjodürs zu demonstriren, die Jodide mit einer schwachen Gummilösung anzurühren, auf Schreibpapier zu streichen und nun das Papier zu erwärmen. *(J. pr. Ch. [2] II. 136.)* — ***W. J. Macquorn Rankine**, Ueber Thermodynamik. *(Philos. Mag. [4] XL. 103.)* — ***E. Vicaire**, Temperatur der Flammen und Dissociation. *(Ann. chim. phys., [4] XIX. 118.)* — **J. D. Boeke** bezweifelt die *Bildung von Ozon bei der Verbrennung.* Bläst man Sauerstoff durch den leuchtenden Theil der Flamme eines Bunsen'schen Brenners in die Mündung eines Glasballons, so nimmt die Luft in ihm allerdings einen eigenthümlichen Geruch an und die Eigenschaft, Kaliumstärkekleister zu färben. Diese Reactionen rühren aber nicht von Ozon, sondern von Stickoxyden, wahrscheinlich salpetriger Säure und Untersalpetersäure, her. Wasser, mit welchem man die Luft im Ballon geschüttelt hat, färbt die Jodkaliumstärke nicht, Kaliumhydrat dagegen thut dies nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure (das Jodkalium enthielt kein jodsaures Salz); mit Eisenvitriol und conc. Schwefelsäure gab diese Lösung die Reaction auf salpetrig- und salpetersaure Salze. Der Geruch der Luft in der Flasche ist der der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Die sogen. gewöhnlichen Proben auf Ozon sind, mit Ausnahme von vielleicht dem Thalliumoxyd, auch die auf salpetrige Säure etc. *(Chem. News XXII. 57.)* — **A. Lieben** macht Mittheilung über die *Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Siedepunkte.* Die Annahme, dass in homologen Reihen ähnlich constituirter organischer Verbindungen einer Zusammensetzungsdifferenz von $ӨH_2$ eine constante Siedepunktsdifferenz von ungefähr 19° entspricht, ist auch für die Fettsäurereihe, aus welcher sie abgeleitet wurde, nicht hinlänglich begründet. Dem Amylalkohol und der

Baldriansäure, welche auf der einen Seite die Endpunkte der Reihe bildeten (auf der anderen der Methylalkohol u. seine Abkömmlinge), kommt diese Stellung nicht zu, sie gehören nicht in eine Reihe mit dem Methyl- und Aethylalkohol und ihren Abkömmlingen. In Gemeinschaft mit Rossi hat Vf., nachdem sie den normalen Butylalkohol entdeckt hatten, auch den normalen Amylalkohol (u. eine neue Baldriansäure) dargestellt (s. u.), so dass jetzt, einschliesslich des normalen Propylalkohols, eine wirklich homologe Reihe von Alkoholen und ihren Abkömmlingen bekannt ist. Aus der Vergleichung der Siedepunkte der Glieder dieser Reihen ergiebt sich nun, dass in keiner derselben der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 eine constante Siedepunktsdifferenz von 19° entspricht. In der Reihe der Alkohole und der Fettsäuren wird der Siedepunktsunterschied beim Aufsteigen in der Reihe allmälig grösser, in der Reihe der Chlorüre und Jodüre, wo er Anfangs beträchtlich grösser ist, scheint er allmälig kleiner zu werden. Möglicher Weise nähert er sich einem Grenzwerthe, der für verschiedene Reihen derselbe sein kann. In dieser Beziehung sind noch weitere Beobachtungen erforderlich. *(Wien. Anz. 1870. 161.)* — Bei der *Elektrolyte* einer Lösung von *Kupferchlorür* in schwacher Salzsäure unter Vermittelung zweier Kupferelektroden bedeckt sich nach **Boettger** die Anode mit mikroskopischen schneeweissen Tetraëdern von Kupferchlorür, während sich auf der Kathode ausserordentlich lockres schwammiges Kupfer abscheidet. Kocht man dieses Kupfer nach dem Auswaschen mit Chlorkalklösung, so entwickelt sich Anfangs reiner *Sauerstoff*, zuletzt aber ein Gas, welches eine Flamme zum Verlöschen bringt. *(Journ. pr. Ch. [2] II. 135.)* — Nach **Boettger** ist das *Magnesium* ein kräftiges *Reductionsmittel* für Metallsalze, namentlich Chloride; Platinchlorid wird zu Platinschwarz, Goldchlorid zu pulverförmigem Golde, Chlorzink zu fein vertheiltem Zink verwandelt. *(Journ. pr. Ch. [2] II. 137.)* — **Yvon Villarceau**, Die Decimaltheilung des Winkels und der Zeit. *(C. r. LXXI. 362.)*

W. Ripley Nichols hat *saure oxalsaure Salze* analysirt. Das saure Kalisalz wurde dargestellt durch Neutralisiren einer gewissen Menge Oxalsäure mit kohlensaurem Kali und Zusatz einer gleichen Menge Oxalsäure und entsprach der Formel $4C_2KHO_4 + aq$. Gef. 35,55 und 35,05 K_2O, 55,35—55,76 C_2O_3, 10,16—10,58 H_2O (das Wasser wurde bestimmt durch Glühen des Salzes in einem Strome trockner Luft und im Chlorcalciumrohre aufgefangen, die Oxalsäure wurde mit übermangansaurem Kali titrirt); ber. 35,53 p. c. K_2O, 54,29 C_2O_3, 10,18 H_2O. Rammelsberg hat das Salz in derselben Weise dargestellt und von derselben Zusammensetzung gefunden. Setzt man zu einer festen Oxalsäurelösung halb so viel kohlensaures Kali als zur Neutralisation nöthig ist, so scheidet sich vierfach saures Salz, C_2KHO_4, $C_2H_2O_4 + 2aq$ ab (gef. 18,41 und 18,53 p. c. K_2O, 56,23—56,86 C_2O_3; ber. 18,54 K_2O und 56,67 C_2O_3). — Das saure oxalsaure Ammoniak wurde wie das (1.) Kalisalz dargestellt, $2[C_2(H_4N)HO_4] + H_2O$ (gef. 21,54 $(H_4N)_2O$, 61,35 u. 61,57 C_2O_3, 7,50 Krystallwasser; ber. 22,41 $(H_4N)_2O$, 62,08 C_2O_3, 7,76 H_2O); gewöhnlich nimmt man 2 H_2O Wasser in ihm an. Durch Mischen von heisser Oxalsäurelösung mit Salmiak erhält man nicht das saure Salz, sondern das übersaure $C_2(H_4N)HO_4$, $C_2H_2O_4 + 2aq$ (gef. 11,12 u. 11,29 p. c. $(H_4N)_2O$, 61,09—61,14 C_2O_3, 15,81 Krystallwasser; ber. 11,16 $(H_4N)_2O$, 61,80 C_2O_3, 15,45 H_2O); zur Darstellung wurde verwendet 1 Aeq. Salmiak und $^1/_2$ Aeq. Säure. — Beim Auflösen gleicher Aequivalente Oxalsäure und Kochsalz in heissem Wasser erhält man das saure Natronsalz, $C_2NaHO_4 + aq$ (gef. 55,19 und 55,24 p. c. C_2O_3, ber. 55,38.) *(Ch. News XXII. 14.)* — **P. S. Abraham** theilt mit, dass man eine dem *Schweinfurter Grün* völlig ähnliche grüne Farbe erhält, wenn man statt des essigsauren Kupferoxydes ameisensaures oder buttersaures anwendet. Vier Theile ameisensaures Kupferoxyd werden in wenig Wasser gelöst und eine unter Anwendung von wenig Aetznatron bereitete Lösung von 4 Th. arseniger Säure in ungefähr 50 Th. Wasser hinzugefügt, worauf man zum Sieden erhitzt. Der gelbliche Niederschlag wird bald grün. *(Chem. News XXI. 265.)* — **Fittig** bemerkt hierzu, dass Vf. die Anwesenheit der organischen Säuren in diesen Niederschlägen nicht nachgewiesen zu haben scheine, dass aber bekanntlich alle Kupfersalze mit Lösungen von arseniger Säure in etwas Alkali grüne Niederschläge von arsenigsaurem Kupfer geben. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 416.)* — **Ad. Lieben** und **A. Rossi** haben den *normalen Amylalkohol* dargestellt. Sie sind dabei von dem normalen Butylalkohol *(C.-Bl. 1869. 967)* ausgegangen, haben auf diesen dieselben synthetischen Methoden angewandt, welche sie auf ihn führten und sind so zu einem Amylalkohol gelangt, welcher sich von dem bekannten Amylalkohol ebenso unterscheidet, wie der neue Butylalkohol vom Gährungsbutylalkohol. Aus dem normalen Butylcyanür wurde die diesem entsprechende *Baldriansäure* dargestellt, die mit der aus dem gewöhnlichen Amylalkohol durch Oxydation erhaltenen nur isomer, ihr aber sehr ähnlich ist. Sie riecht der Buttersäure ähnlich, siedet constant bei 184—185° (736 Mmtr.), ihre Salze, namentlich die der schweren Metalle, werden vom Wasser nur sehr schwer benetzt, ihr Bariumsalz krystallisirt in wasserfreien Schüppchen, während das der gewöhnlichen Baldriansäure einen nicht krystallisirenden Syrup bildet. Das Kalksalz der normalen Baldriansäure wurde mit ameisensaurem Kalk destillirt und so der mit Valeral isomere, bei 102° siedende Baldriansäurealdehyd erhalten; dieser gab mit Natriumamalgam den normalen Amylalkohol. Derselbe ist dem Gährungsamylalkohole sehr ähnlich, besitzt aber einen höheren

Siedepunkt (137° bei 740 Mmtr). Bei der Oxydation giebt er Baldriansäure. Das Chlorür, Bromür, Jodür und Acetat des neuen Alkohols sieden gleichfalls bei höherer Temperatur, als die entsprechenden Aether des gewöhnlichen Amylalkohols. Der normale Amylalkohol hat die Formel $ӨH_3—ӨH_2—ӨH_2—ӨH_2—ӨH_2.\Theta H$ oder $Ө\begin{cases} ӨH_2—ӨH_2—ӨH_2—ӨH_3 \\ H_2 \\ \Theta H \end{cases}$, während dem Gährungsamylalkohol nach Erlenmeyer wahrscheinlich die Formel $\left.\begin{matrix} ӨH_3 \\ ӨH_3 \end{matrix}\right\} ӨH—ӨH_2—ӨH_2.\Theta H$ oder $Ө\begin{cases} ӨH_2—ӨH(ӨH_3)_2 \\ H_2 \\ \Theta H \end{cases}$ zukommt. Unter normalen Alkoholen verstehen Vff. diejenigen primären Alkohole, deren Atome auf die einfachste Weise, so dass die Kohlenstoffatome eine Kette bilden, unter einander verbunden sind. Lässt man die Hypothese bei Seite, so lassen sich als normale Alkohole solche bezeichnen, welche die beständigsten sind und die höchsten Siedepunkte besitzen; deren Aether die beständigsten sind (namentlich sich nicht leicht in $Ө_nH_{2n}$ zersetzen) und die höchsten Siedepnnkte haben; die bei der Oxydation Säuren mit eben so viel Kohlenstoffatomen geben, Säuren, welche unter den Isomeren die höchsten Siedepunkte haben und der Oxydation am besten widerstehen. Dies trifft für den neuen Amylalkohol zu. Der Butylalkohol, welcher ihm zu Grunde liegt, wurde aus Gährungsbuttersäure dargestellt, welche alle Chemiker als $ӨH_3—ӨH_2—ӨH_2—Ө\Theta.\Theta H$ bezeichnen und die ausserdem von Lieben aus normalem Propylalkohol dargestellt wurde, der aus Propylcyanür erhalten worden war. *(C. r. LXXI. 369.)* — **A. V. Lourenço** und **A. A. d'Aguiar** haben eine *Synthese einatomiger Alkohole* ausgeführt. Baldriansäure-Amyläther löst in der Wärme unter schwacher Wasserstoffentwickelung fast 1 Aeq. Natrium. Die in der Kälte fest gewordene Masse wurde mit Wasser behandelt, die untere wässrige Schicht mit Säure zersetzt, das Abgeschiedene mit der oberen Schicht vereinigt und beide destillirt. Neben Amylalkohol und Baldriansäureamyläther wurden ölige, bis oberhalb 300° siedende Flüssigkeiten erhalten, welche sich in 4 Fractionen trennen liessen: 1) 205—212°, 2) 225—235°, 3) 245—255°, 4) 265—275°. Nach Vff. ist 1. *Nonyl-* oder *Isopelargonylalkohol;* Dichte 0,847 bei 14°; bildet mit Eisessig bei 180° den entsprechenden Essigäther, eine bei 207—213° siedende Flüssigkeit, mit Phosphorchlorid das bei 150—160° siedende Chlorür, mit Schwefelsäure etc. das Barytsalz $Ө_9H_{19}BaS\Theta_4$. 2. ist *Decylalkohol;* Dichte 0,8396; Siedep. des Essigäthers 228—235°. 3. hatte die Zusammensetzung $Ө_{11}H_{24}\Theta$; 4. $Ө_{12}H_{26}\Theta$. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 404.)* — **A. Rinne** u. **B. Tollens** haben versucht, *Allylcyanür* durch Erhitzen von Allylchlorür mit Cyankalium in allylalkoholischer Lösung im Wasserbade darzustellen, dabei aber nur sehr geringe Mengen einer erst sehr penetrant, nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser mehr senfartig riechenden, bei 95—96° siedenden Flüssigkeit erhalten, eine Verbindung von Allylcyanür mit Allylalkohol, $Ө_3H_5.ӨN + 3\,Ө_3H_6\Theta$, welche der von Gautier beobachteten, $Ө_2H_5.ӨN + 3Ө_2H_6\Theta$, entsprach. Beim Erwärmen derselben mit Salzsäure auf 130° bildet sich Salmiak und ein dickes Oel. — Beim Erwärmen von Allylchlorür (ohne Alkohol) mit Cyankalium bildete sich etwas einer stark riechenden Flüssigkeit, welche zwischen 100 u. 120° keinen constanten Siedepunkt zeigte; sie entwickelte beim Erhitzen mit Kali Ammoniak und die angesäuerte Lösung gab an Aether eine jedoch auch bei 0° nicht erstarrende Säure ab (vergl. Kekulé, C.-Bl. 1870. 483.) *(Ztschr. Ch. [2] VI. 401.)* — **E. Lippmann** hat aus Epichlorhydrin $ӨH_2.Cl\begin{Bmatrix} ӨH \\ ӨH_2 \end{Bmatrix} > \Theta$, u. Phenolkalium, $Ө_6H_5.K\Theta$, *Epioxyphenylhydrin*, $ӨH_2.(Ө_6H_5\Theta)\begin{Bmatrix} ӨH \\ ӨH_2 \end{Bmatrix} > \Theta$, erhalten. *(Wien. Anz. 1870. 166.)* — **Ernst Schmidt** hat *Phosgen auf einige Amide* einwirken lassen. Mit Harnstoff, $Ө\Theta(NH_2)_2$, giebt flüssiges Phosgen bei 100° *Carbonyldicarbamid*, $Ө\Theta(Ө\Theta^{NH}_{NH_2})_2$. Erhitzt man dieses Carbonyldicarbamid mit Phosgen auf 160—170°, so bildet sich ein anderer Körper, welchen Vf., wenn die Umsetzung analog dem Biuret geschieht, für *Dicyansäure* hält. Biuret giebt nämlich mit Phosphin bei 50° zunächst *Carbonyldibiuret* und dieses bei 100—120° mit Phosgen *Cyanursäure.* Beim Erhitzen von Benzamid und Phosgen auf 160—170° entstehen, vielleicht als Zersetzungsproducte eines bei niedrerer Temperatur gebildeten Carbonyldibenzamids: Benzoylchlorür, Benzonitril, Kyaphenin, Kohlensäure und Chlorammonium. Auch auf Glykokoll und Oxamid hat Vf. das Phosgen einwirken lassen. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 400.)*

J. Stenhouse, Ueber Chloranil und Bromanil. *(J. prakt. Ch. [2] II. 98; C.-Bl. 1870. 97.)* — **H. Hübner** und **L. Alsberg** berichten über *Brombenzolsulphochlorid, seine Abkömmlinge und die Stellung des Wasserstoffes im Benzol* (vergl. *C.-Bl. 1870. 469.) Brombenzolsulphochlorid*, $Ө_6H_4BrS\Theta_2Cl$. Brombenzol wurde unter gelindem Erwärmen in rauchender Schwefelsäure gelöst, aus der Sulphosäure erst das Kalk-, dann das Natronsalz dargestellt, dieses mit der berechneten Menge Phosphorchlorid erwärmt, bis die Masse flüssig geworden war, das gebildete Chlorid mit Wasser gewaschen und in alkoholfreiem Aether gelöst. Es krystallisirt sehr leicht in säulenförmigen Krystallen des triklinen Systems

$\infty P, \frac{P}{2}$, 0P, schmilzt bei 75—76°. Aus dem Chlorid erhält man das *Monobrombenzolsulphhydrat*, Θ_6H_4BrSH, leicht durch Erhitzen mit Zinn und conc. Salzsäure, wobei sich die Flüssigkeit vorübergehend blau färbt; ist mit den Wasserdämpfen flüchtig, löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol, krystallisirt in weissen naphtalinähnlichen Blättern, schmilzt bei 75°; die alkoholische Lösung giebt mit essigsaurem Blei einen lebhaft gelben, mit Quecksilberchlorid einen schweren weissen Niederschlag, die beide in Wasser und Alkohol unlöslich sind, mit schwefelsaurem Kupfer und salpetersaurem Silber schmutzig gelbe Niederschläge. Geht an der Luft von selbst in *Monobrombenzoldisulphid*, $(\Theta_6H_4BrS)_2$, über; dieses bildet ähnliche Krystallblätter wie das Sulphhydrat, löst sich aber viel schwerer in Alkohol und giebt mit essigsaurem Blei keinen Niederschlag mehr; Schmelzp. 93,5°. Es lässt sich, wie das Bromanilin (mit Natriumamalgam) nur schwierig entbromen; das entstandene *Benzolsulphhydrat*, Θ_6H_5SH, war eine bei 166—168° siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit von dem unangenehmen Geruche der Mercaptane. Durch Lösen in der berechneten Menge Natronhydrat und Behandeln in alkoholischer Lösung mit 2 J verwandelte es sich sehr leicht in Benzoldisulphid $(\Theta_6H_5S)_2$, das aus Alkohol in weissen Nadeln von 60 bis 61° Schmelzp. krystallisirte. Das Benzolsulphhydrat siedet nach Vogt bei 166°, das Disulphid schmilzt bei 60°, wonach die von Vff. dargestellten Verbindungen mit den von Vogt aus Benzolsulphochlorid erhaltenen identisch sind. Das Resultat dieser Untersuchungen ist folgendes. Nicht blos aus einem, sondern aus verschiedenen gebromten Anilinen erhält man stets dasselbe Anilin, das man auch aus Nitrobenzol erhält. Das gebromte Benzolsulphochlorid giebt das nämliche Sulphhydrat wie das Benzolsulphochlorid. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass die Wasserstoffatome im Benzol ganz gleichartig gelagert sind. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 388.)* — **A. Heynemann** beschreibt einige neue *Toluolderivate*. Durch theilweise Reduction des Dinitrotoluols und durch Vertretung der Amidogruppe durch Wasserstoff haben Beilstein u. Kuhlberg *(C.-Bl. 1869. 785)* Metanitrotoluol erhalten, woraus folgt, dass die an der Parastelle stehende Nitrogruppe zuerst reducirt wurde. Vf. hat diese Reaction weiter verfolgt. Aus Dinitrotoluol dargestelltes Metanitroparatoluidin wurde in die Diazoverbindung verwandelt und das entsprechende schwefelsaure Salz mit Jodwasserstoffsäure zerlegt. Der braune Brei wurde mit Natronlauge gewaschen und mit Wasserdampf destillirt. Das auf diese Weise dargestellte *Parajodmetanitrotoluol*, $\Theta_6H_3J(N\Theta_2)(\Theta H_3)$, ist fest, schwach gelblich, krystallisirt sehr gut aus Alkohol, löst sich leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 60,5—61° und sublimirt dabei in sehr feinen haarförmigen Krystallen, destillirt mit Wasserdampf sehr langsam über und beginnt bei ungefähr 286° unter starker Zersetzung zu sieden. Leitet man Jod in den geschmolzenen Körper, so wird dieses absorbirt und der Schmelzpunkt der Masse erhöht sich; das von niedriger schmelzenden Beimengungen getrennte Product schmolz bei 195°. — Jodnitrotuol wurde unter Erwärmen mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Gemisch mit Natronhydrat und viel Wasser destillirt und das Destillat mit schwacher Salpetersäure erwärmt. Beim Erkalten schied sich *salpetersaures Parajodmetatoluidin*, $\Theta_7H_6J(NH_2).HN\Theta_3$, in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen ab. Bei zu langem Erwärmen mit überschüssiger Säure färbt sich die Lösung roth und die Krystalle sind dann auch roth. Von dem Salze lösen sich 9,5 Thl. in 1000 Wasser von 16°. Die freie, durch Ammoniak gefällte Basis löst sich leicht in Alkohol, in Aether und in Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus Alkohol beim Verdunsten in farblosen Nadeln; schmilzt bei 48—49°, siedet unter starker Zersetzung bei 273°. Nimmt das Jod die Parastelle ein, so musste durch Eliminiren der Amidogruppe das Parajodtoluol von Körner entstehen. Diese Reaction ist aber nicht gelungen. Das salpetersaure Salz lässt sich nur sehr schwer in die Diazoverbindung verwandeln, und diese zersetzt sich mit Wasser schon in der Kälte. Es wurde dabei ein gelber, in heissem Wasser leicht löslicher Körper erhalten, dessen Kohlenstoffgehalt dem Dinitrojodkresol, $\Theta_6HJ(H\Theta)(N\Theta_2)_2\Theta H_3$, entsprach; der Körper krystallisirt in feinen Nadeln, löst sich in Natronlauge, schmilzt bei 165° und explodirt bei weiterem Erhitzen. *Parabrommetanitrotoluol*, $\Theta_7H_6Br(N\Theta_2)$, wurde erhalten, indem das salpetersaure Nitrotoluidin in die Diazoverbindung, dann in Perbromid verwandelt und dieses mit absolutem Alkohol gekocht wurde; schmilzt bei 45°, verhält sich gegen Lösungsmittel wie Jodnitrotoluol, destillirt aber leichter mit Wasserdämpfen. Zinn u. Salzsäure verwandelte es in *Parabrommetatoluidin*, $\Theta_7H_6Br(NH_2)$, dessen salpetersaures Salz in Wasser schwer löslich ist (9 Thl. in 1000 von 17°); Ammoniak fällt aus der Lösung die freie Basis. Diese schmilzt bei 30° u. erstarrt sehr schwer. Das Bromtoluidin von Körner schmilzt bei 27°. Das Bromnitrotoluol entspricht dem αBromnitrotoluol von Wroblevsky *(C.-Bl. 1870. 195)* u. das αBromtoluidin von W. scheint mit dem Vf's. identisch zu sein, letzteres also das Brom an der Parastelle zu enthalten. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 402.)* — **H. Hübner u. Jul. Post** beschreiben *die sich aus dem krystallisirten Bromtoluol ableitenden Sulphosäuren und Sulphhydrate*. Das krystallisirte Bromtoluol giebt gleichzeitig drei Sulphosäuren, die sich als Barytsalze trennen lassen; zuerst scheiden sich sehr schwer lösliche harte, kurze Krystalle ab, dann zarte Blättchen und endlich grosse dicke Krystalle. Das Bariumsalz der *α-Bromtoluolsulphosäure*, $(\Theta_6H_3.\Theta H_3.Br.S\Theta_2\Theta)_2Ba$, bildet sehr dichte,

harte Gruppen sechsseitiger prismatischer Tafeln; das Bleisalz (mit $3 H_2\Theta$) bildet prachtvolle, biegsame, schneeweisse, sehr dicht zusammengelagerte Nadeln; das Kalksalz (mit $2\frac{1}{2} H_2\Theta$) mattglänzende Blättchen (mikroskopische, lange, vierseitige Tafeln) oder, bei langsamer Bildung, feste, glänzende Krystalle; das Magnesiumsalz (mit $8\frac{1}{2} H_2\Theta$) Büschel biegsamer Nadeln (mikroskopischer, vierseitiger Säulen), getrocknet schneeweiss und atlasglänzend; Strontiumsalz ($H_2\Theta$) durchscheinende, glänzende, in derben Rosetten schuppenförmig zusammenliegende Blätter; Kupfersalz ($7 H_2\Theta$) grosse, $^1/_2$ Zoll lange, $^1/_8$ Zoll breite spröde hellblaue Tafeln. — Salze der *β-Bromtoluolsulphosäure.* Bariumsalz ($2 H_2\Theta$) grosse, durchsichtige, sehr biegsame Blättchen (rhombische Tafeln?); Bleisalz ($2 H_2\Theta$) lange, glänzende büschelförmig vereinigte Nadeln (mikroskopische, schmale, sechsseitige Tafeln); Calciumsalz (wasserfrei) mikroskopische, dicke, sechsseitige Tafeln. — Salze der *γ-Bromtoluolsulphosäure.* Bariumsalz ($7 H_2\Theta$) harte rhombische Tafeln, die ausserhalb der Lösung im directen Sonnenlichte augenblicklich (langsamer bei Abschluss des Lichts) ihren Glanz verlieren; Bleisalz (mit $H_2\Theta$) bildet kleine durchsichtige, dem Salminak ausserordentlich ähnliche Krystalle. Die *freien Säuren* sind zerfliesslich und zersetzen sich wenig über 100°. Das *Toluolsulphhydrat* aus der α-Bromtoluolsulphosäure $C_6H_4.CH_3.SH$. Das Natronsalz der Sulphosäure wurde in das Chlorid und dieses durch Zinn und Salzsäure in das bei 245° siedende flüssige Bromtoluolsulphhydrat verwandelt. Die Entbromung mittels Natriumamalgam dauerte sehr lange. Das Product destillirte mit Wasserdämpfen, bildete zarte, glänzende, büschelförmig vereinigte Blättchen, schmolz bei 15°, siedete bei 188°, löste sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, schien sich an der Luft sehr leicht zu verändern. Die alkoholische Lösung gab mit essigsaurem Blei das Bleisalz $(C_6H_4.CH_3S)_2Pb$, in der Farbe dem rothen Schwefelantimon sehr ähnlich, oxydirte sich an der Luft gleichfalls sehr leicht. Das Bromsulphhydrat der β-Säure siedet gleichfalls bei 245°; das entbromte Product siedete bei 188—189°, war aber bei 10° noch flüssig; sein Bleisalz ist gelb. — Das Sulphhydrat aus der Toluolsulphosäure schmilzt bekanntlich bei 42,5° und siedet auch bei 188°. — Aus der Existenz von drei isomeren Bromtoluolsulphosäuren folgern Vff., dass in dem Bromtoluol das Brom und Methyl nicht die grösstmögliche Fernstellung einnehmen können; es wären dann vier Wasserstoffatome im Benzol vertretbar und von diesen je zwei gleichartig, und könnten nur zwei Bromtoluolsulphosäuren entstehen. Das Brom steht also dem Methyl nahe. Daraus folgt, dass die SHgruppe des einen neu dargestellten Toluolsulphhydrats in der grösstmöglichen Fernstellung vom Methyl des Toluols steht. Da ferner das dritte mögliche Sulphhydrat von den anderen verschieden ist, so kann in ihm das SH diese Fernstellung nicht einnehmen. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 390.)* — **E. Lippmann** hat aus Bariumhyperoxyd [und?] *Benzoylhyperoxyd* dargestellt Bei 100° giebt es mit Amylen Benzoësäure und Substitutionsproducte des Amylens. *(Wien. Anz. 1870. 167.)* — **A. Werigo** liess *Fünffach-Bromphosphor auf Azoxybenzid* einwirken. Mässigt man die Reaction nicht durch Anwendung ätherischer Lösung, so erhält man unter Bromwasserstoffentwicklung harzähnliche Producte, im anderen Falle gelbe Krystalle, die nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2Br_3$ haben. Sie geben fortwährend Brom ab, lösen sich in Schwefelkohlenstoff, leichter bei Erwärmen, aber unter theilweiser oder gänzlicher Zersetzung. Ebenso verhält sich Alkohol; Silber scheidet aus der Lösung in Alkohol alle 3Br aus und es bleibt Azobenzid zurück. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 70° verwandeln sich die gelben Krystalle in dunkelrothe, die beim Liegen an der Luft allmälig wieder gelb werden; bei weiterem Erhitzen schmelzen sie unter Zersetzung. Aehnliche dunkelrothe Krystalle entstehen bisweilen auch direct bei der Einwirkung von PBr_5 auf Azoxybenzid. In Berührung mit der Flüssigkeit, aus welcher sie sich abgeschieden haben, verwandeln sich die gelben Krystalle in rothe; in solchen nicht völlig veränderten Krystallen fand Vf. 51 p. c. Br, während $C_{12}H_{10}N_2Br_3$ 56,8, $C_{12}H_{10}N_2Br_2$ 46,8 p. c. verlangt, so dass die Umwandlung auf Verlust von Br zu beruhen scheint. — Durch Phosphorchlorid wird Azoxybenzid sehr leicht in Azobenzid übergeführt; in ätherischer Lösung scheinen sich ähnliche Producte zu bilden wie mit Phosphorbromid. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 387.)* — **E. Lippmann** hat auf *phenetolschwefelsaures* Kalium *(C.-Bl. 1870. 44)*, $\left.\begin{matrix} C_6H_4.S\Theta_3K \\ C_2H_5 \end{matrix}\right>\Theta$, Brom einwirken lassen und Bromphenetolsulphosäure, $\left.\begin{matrix} C_6H_3Br.S\Theta_3K \\ C_2H_5 \end{matrix}\right>\Theta$, erhalten, welche, sowie ihre Salze, beschrieben werden. Neben dieser Säure entsteht zweifach gebromtes *Phenetol*, indem sich ein Theil des phenetolschwefelsauren Kaliums mit Wasser in saures schwefelsaures Kalium und Phenetol zerlegt und dieses dann Brom aufnimmt, $C_6H_5.C_2H_5\Theta + Br_4 = C_6H_3Br_2.C_2H_5\Theta + 2\,BrH$. Der einfach gebromte Phenoläthyläther wurde aus $C_6H_4Br.K\Theta$ und BrC_2H_5 erhalten. Vf. will versuchen, durch Behandeln von Monobrom-Phenetol und Bromäthyl mit Magnesium den homologen Aether $C_6H_4(C_2H_5).C_2H_5\Theta$ darzustellen. *(Wien. Anz. 1870. 166.)* — **M. Ballo** hat früher *(C.-Bl. 1870. 50)* aus Naphtylamin durch Einwirkung von Salpetersäure Dinitronaphtol erhalten. Jetzt stellt er auf analogem Wege *Dinitrokresol*, $C_7H_5(N\Theta_2)_2\Theta H$, dar, nach: $C_7H_7.NH_2 + 3\,NH\Theta_3 = C_7H_5(N\Theta_2)_2.\Theta H + (NH_4)N\Theta_3 + H_2\Theta$. Dieses Dinitrokresol scheint mit dem von Martius und Wichelhaus *(C.-Bl. 1869. 849)* dargestellten identisch zu sein.

(Polyt. J. CXCVII. 278.) — **O. Merz** u. **H. Mühlhäuser**, Darstellung der Naphtoësäure im Grossen. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 396; C.-Bl. 1870. 514.)* — *Naphtylaminsalze* erhält man nach **Böttger**, wenn man Nitronaphtalin in heisser alkoholischer Lösung mit Zink und der betreffenden Säure (Salzsäure, Schwefelsäure) behandelt. *(J. prkt. Ch. [2] II. 137.)* — Nach **Böttger** löst sich *Anthrachinon*, wenn man es mit Zinkstaub und conc. Kalilauge zum Sieden erhitzt, unter Wasserstoffentwicklung mit prachtvoll rother Farbe, die auch nach dem Erkalten bestehen bleibt, wenn die Flüssigkeit noch mit Zinkstaub in Berührung bleibt, sonst aber wieder verschwindet (vgl. Gräbe u. Liebermann, C.-Bl. 1870. 485). *(J. prkt. Ch. [2] II. 133.)* — **W. H. Perkin** giebt eine Notiz über neue *Anthracenderivate*. Dichloranthracen löst sich allmälig in rauchender Schwefelsäure zu einer grünen Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser gelb wird. Es entstehen dabei eine oder zwei neue Säuren, *Disulphodichloranthracensäure*, $C_{14}H_8Cl_2(SO_3)_2$, deren Formel festgestellt wurde, und *Monosulphodichloranthracensäure*, $C_{14}H_8Cl_2(SO_3)$, die noch nicht sicher ermittelt ist. Die Disulphodichloranthracensäure ist gelb oder orange, löst sich leicht in Wasser und zeigt in verdünnter Lösung eine sehr schöne und starke Fluorescenz. Sie ist zweibasisch; viele ihrer Salze lösen sich schwer in Wasser; sie sind gelb oder orange. Das Dibromanthrachinon verhält sich ähnlich. Bei der Behandlung mit oxydirenden Mitteln tauschen diese Disulphosäuren ihr Chlor oder Brom gegen Sauerstoff aus und bilden *Disulphanthrachinonsäure*, $C_{14}H_8O_2(SO_3)_2$; das Ende der Oxydation ist leicht daran zu erkennen, dass die Fluorescenz aufhört. Erhitzt man Dichlor- oder Dibromanthracen mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure allmälig, so wird das erst gebildete Product unter Entwicklung von schwefliger Säure weiter zu Disulphanthrachinonsäure verändert. Gräbe und Liebermann *(C.-Bl. 1870. 486)* haben die Endreaction auch erkannt, das Zwischenproduct aber übersehen. — Vf. hat wiederholt das Dichloranthracen analysirt und mit denen von Gräbe und Liebermann übereinstimmende Resultate erhalten, wonach das Dichloranthracen ein Substitutions- und kein Additionsproduct ist. — Wie das Anthracen verbindet sich auch das Dichloranthracen mit Pikrinsäure; das Product ist krystallinisch und besitzt die Formel $C_{14}H_8Cl_2.C_6H(NO_2)_3O$. *(Ch. News, XXII. 37.)* — **K. Beckerhinn** hat das *Monacetrosanilin* untersucht, welches er durch Einwirkung von Acetamid auf Rosanilin erhalten hat. Die Substanz ist fest, rothbraun, amorph, mit rother Farbe leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und zerfällt beim Erhitzen mit Kalihydrat in Essigsäure und Rosanilin. *(Wien. Anz. 1870. 149.)*

R. Schneider, Ueber neue Schwefelsalze. *(Z. prkt. Ch. [2] II. 139; C.-B. 1870. 105.)* — **Böttger**, Ein sehr empfindliches Reagens auf unterschwefligsaure Salze. *(Z. pr. Ch. [2.] II. 135; C.-Bl. 1870. 164.)* — **K. Beckerheim** giebt eine *neue Methode der Darstellung des Jodphosphoniums* an. Durch Behandeln von Zweifach-Jodphosphor mit Wasser in der Wärme erhielt er die Verbindung in hübschen würfelförmigen Krystallen. *(Wien. Anz. 1870. 157.)* — **E. Sonstadt**, Ueber *Rubidium und Cäsium*. Setzt man Chlorcalcium und oxalsaures Ammoniak in genügender Menge zu einer neutralen oder alkalischen Rubidium oder Cäsium enthaltenden Lösung, so fallen diese Alkalien mit dem oxalsauren Kalke nieder und können aus diesem durch Waschen nicht entfernt werden; andere Alkalien bleiben dagegen in Lösung. Ebenso werden diese Alkalien mit dem kohlensauren Kalke niedergeschlagen, der Niederschlag aber durch langes Waschen etwas zersetzt. Der neben Gyps entstehende Niederschlag zersetzt sich noch leichter. R. u. C. fallen auch mit dem wolframsauren Kalke, die Verbindung wird aber durch Waschen fast ganz zerlegt. Wird die R. und C. enthaltende Chlorcalciumlösung mit oxalsaurem Kalke nur theilweise gefällt, so bleibt ein Theil des R. und C. in Lösung. Eine starke wässrige oder alkoholische Chlorcalciumlösung löst R.- und C.-Platinchlorid ziemlich leicht und Verdünnen der Lösung bewirkt keine Ausscheidung. Weder Thonerde noch kohlensaure Magnesia schlagen R. und C. mit sich nieder. R. und C. waren durch das Spectroskop nachweisbar im Oxalsäureniederschlage von Seewasser; im Seegras, (in den Mutterlaugen der Kelpsalze und in diesen selbst, in schwefelsaurem Kali u. Chlorkalium), in Seemuscheln, in Kalkstein aus dem Meere. *(Ch. News. XXII. 25.)* Im Seetang hat Vf. diese Alkalien auch auf analytischem Wege nachgewiesen; die Spectralreactionen jedoch, welche der Oxalsäureniederschlag des Seewassers, die Muscheln und der Kalkstein gaben, rührten vom Calcium und Strontium her. *(a. a. O. 44.)* — **Alf. H. Allen** bewirkt bei der *Bestimmung des Eisenoxyduls* in schwer löslichen Verbindungen die Lösung desselben durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck. Die Methode wurde mit Vortheil bei der Analyse von Titaneisenerzen und Titaneisensand angewendet. Etwa 1 Grm. des fein gepulverten Minerals wird in einem zur Hälfte mit rauchender Salzsäure gefüllten, zugeschmolzenen Rohre erst einige Stunden im Wasserbade, dann allmälig auf 140—150° erhitzt. Die Lösung ist in einigen Stunden beendet. Nach dem Erkalten des Rohrs kann man die Spitze unter Wasser abbrechen und das Eisenoxydul mit Dichromat bestimmen. *(Chem. News. XXII. 57.)* — **Sam. P. Sadtler**, Ueber salpetersaures Kobaltoxyd- Kali, das sog. Salz von Fischer und einige analoge und verwandte Verbindungen. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 385; C.-Bl. 1870. 229.)* — Nach **Böttger** lässt sich *metallisches Arsen* von der Oxydhaut durch Kochen mit einer mässig conc. Lösung von doppeltchromsaurem Kali und etwas Schwefelsäure befreien; das Arsen wird noch mit Wasser, Alkohol und

Aether gewaschen und zur Aufbewahrung eingeschmolzen. Auf dieselbe Weise lässt sich nach Wöhler auch der Phosphor von seiner undurchsichtigen Rinde befreien. (*J. pr. Ch.* [2] *II. 134.*) — **R. Hermann** beschreibt ein Verfahren zur *Trennung der Säuren des Niobiums und Ilmeniums*, welches auf fractionirter Krystallisation der Kaliummetallfluoride und Darstellung krystallisirter Natronsalze beruht. Die Kaliumilmenfluoride sind etwas schwerer löslich (in 20 Thl. Wasser von 10°) als die Kaliumniobfluoride (in 15 Thl. Wasser); die Natronsalze der Säuren des Niobiums krystallisiren stets in prismatischen Formen und sind schwerer löslich als die Natronsalze der Säuren des Ilmeniums, welche blättrige Krystalle bilden. (*J. prkt. Ch.* [2] *II. 108.*) — **F. Sandberger** beschreibt zwei neue Phosphate, *Isoklas* und *Kollophan*. 1) Isoklas. In der Würzburger Sammlung befindet sich seit 80 Jahren ein als weisser Arsenik von Joachimsthal bezeichnetes Mineral, dessen Krystalle theils frisch, theils zersetzt sind. Die frischen sind farblos, glasglänzend mit Ausnahme des Querflächenpaars, welches starken Perlmutterglanz zeigt. Sie erreichen höchstens 10 Mm. Länge und stellen eine klinorrhombische Combination ∞P. ∞P∞. oP dar, spalten sich sehr leicht nach dem klinodiagonalen Flächenpaar, in anderen Richtungen nicht. Die Säulenflächen sind meist wenig glänzend und rauh. Härte 1,5, Dichte 2,92. Nach der Analyse von **Sachsse** und **Köttnitz** bestanden die frischen Krystalle aus 2,06 p. c. bei 100° entweichendem Wasser, 18,53 beim Glühen entweichendem Wasser, 49,51 Kalk, und 29,90 Phosphorsäure, woraus sich die Formel $4\,CaO.PO_5 + 5\,HO$ ergiebt (ber. 49,13 CaO, 31,14 PO_5, 19,73 HO). Die zersetzten Krystalle bilden eine matte schneeweisse Masse und gaben 24,26 u. 9,22 p. c. HO, 1,00 CaO, 17,30 MgO, 9,80 Na, 34,00 PO_5, 0,36 Fe_2O_3 und Al_2O_3, 0,18 in Säure unlöslichen Rückstand, 3,78 Verlust (Natron?). Höchst merkwürdig ist die theilweise Verdrängung des Kalks durch Natron in den Pseudomorphosen. — 2) Kollophan. Auf der Insel Sombrero sind durch Infiltration der Salze des überlagernden Guanos in die Korallenriffe diese sehr häufig in reinen oder noch mit unzersetztem kohlensauren Kalke gemischten phosphorsauren Kalk verwandelt. Auf Klüften und Drusenräumen dieser Korallen hat man verschiedene wasserhaltige Kalkphosphate (Brushit, Metabrushit etc.) gefunden. Daneben findet sich aber noch ein amorphes aus sehr dünnen Schalen bestehendes mit krystallisirtem kohlensauren Kalke durchsetztes Mineral; dasselbe ist farblos bis gelblich weiss, lebhaft fettglänzend, stark durchschimmernd, in dünnen Splittern durchsichtig, von muschligem Bruche und von der Härte 5. **Köttnitz** fand in einem Stücke von 2,7 Dichte 3,36 und 1,66 p. c. HO, 50,70 CaO, 0,80 MgO, 39,10 PO_5, 3,96 CO_2, was, nach Abzug des kohlensauren Kalks, $3\,CaO,PO_5 + HO$ entspricht. (*J. prkt. Ch.* [2] *II. 125.*) — **R. Hermann** hat den *Columbit von Bodenmais* auf's Neue analysirt und gefunden 0,36 p. c. Zinnsäure, 24,23 tantalige Säure, 36,93 niobige S., 18,84 ilmenige S., 14,11 Eisenoxydul, 4,13 Manganoxydul, 1,27 Kalkerde, 0,13 Kupferoxyd, woraus sich ergiebt, dass das Mineral nach RO,R_2O_3 zusammengesetzt ist. (*J. prkt. Ch.* [2] *II. 113.*) — **Hermann** analysirte ein Mineral, das ihm als Columbit von Haddam bezeichnet worden war; es war jedoch nach der Formel $RO,2\,RO_2$ zusammengesetzt und Vf. giebt ihm daher einen neuen Namen: *Ferroilmenit*. Es bildete eine derbe Masse ohne deutliche Krystallflächen, dicht, ohne bemerkbaren Blätterdurchgang, Bruch kleimuschlig, Bruchflächen glatt und stark glänzend; undurchsichtig, schwarz, mit den Farben des Regenbogens angelaufen. Härte 6, Dichte 6,28. Gef. 0,50 Zinnsäure, 40,95 Tantalsäure, 16,23 Unterniobsäure, 23,74 Unterilmensäure, 14,30 Eisenoxydul, 4,28 Manganoxydul, sehr geringe Mengen Wolframsäure und Titansäure. (*a. a. O. 118.*) — **Hermann** fand den *Samarskit* nach neuerer Analyse nach der Formel $RORO_2$ zusammengesetzt. Das Mineral enthielt 0,35 p. c. Zinnsäure, 7,39 Titansäure, 7,19 Tantalsäure, 19,84 Unterilmensäure, 25,10 Unterniobsäure, 4,47 Thorerde, 14,00 Yttererde, 10,58 Uranoxydul, 10,70 Eisenoxydul, 0,34 Talkerde. Den Niobmineralien gehören also folgende Formeln an: Fergusonit $2\,RO,RO_2$, Samarskit u. Aeschynit RO,RO_2, Columbit RO,R_2O_3, Ferroilmenit $RO\,2\,RO_2$, Tantalit $2\,RO,5\,RO_2$. (*a. a. O. 123.*) — **Schnauf** hat eine Reihe *mineralogischer Beobachtungen* mitgetheilt. Beschreibung der Zwillingsformen des Apophyllits von Grönland, des Sphens vom Ober-Sulzbachthale und des Aragonits von Horschenz, Dognaczka und Werfen, Vorkommen des Axinits am Onega-See, in den Pyrenäen und in Poloma in Ungarn. Beschreibung des Apatits von Poloma und anderer neuen Formen desselben (*Wien. Anz. 1870. 164.*) — **L. Sommer** hat zwei *Mineralquellen in der Nähe von Cairo* analysirt. Das Wasser von Aïn-Syra enthielt in 1000 Grm. 0,048 freie Kohlensäure und 11,892 Grm. feste Substanz, und zwar 0,150 Chlorcalcium, 1,850 Chlormagnesium, 5,963 Chlornatrium, 0,500 schwefelsauren Kalk, 3,420 schwefelsaure Magnesia, 0,004 doppelt kohlens. Kalk, 0,005 doppelt kohlens. Magnesia und Spuren organischer Substanz und Thonerde. — Das Wasser von Hélonan hat 29 °C und fliesst zu 60 CMtr. täglich. Es enthielt 0,044 Grm. Schwefelwasserstoff, 0,012 freie Kohlensäure, Spuren Stickstoff, 0,180 Chlorcalcium, 1,820 Chlormagnesium, 3,200 Chlornatrium, 0,024 schwefelsauren Kalk, 0,050 doppelt kohlens. Kalk, Spuren organischer Substanz (zusammen 5,272 Grm. feste Theile). (*Ztschr. Ch.* [2] *VI. 387.*)

C. Toldt giebt Beiträge zur *Histologie und Physiologie des Fettgewebes*. Nach Vf. ist das Fettgewebe keine Modification des fibrillären Bindegewebes, sondern ein Organ eigner Art. Die Bildung und Anhäufung von Fett in den Fettgewebszellen, sowie das Verschwin-

den desselben beim Hungern betrachtet er als Lebensvorgänge dieser Zellen, beziehentlich ihres Protoplasmas. *(Wien. Anz. 1870. 165.)* — **F. Papillon** hat Versuche angestellt über die *Veränderung der Zusammensetzung der Knochen*, aus denen folgt, dass sich durch entsprechende Fütterung ein Theil des Kalks durch Strontian, Magnesia oder Thonerde ersetzen lässt. Eine junge Taube erhielt als Getränk eine Lösung von kohlensaurem, schwefelsaurem, salpetersaurem Kali und Natron und den entsprechenden Chloriden (1,5 Grm. im Liter) und als Futter einen Teig von Weizen und phosphorsaurem Strontian. Nach 7 Monaten, während dem sich das Thier wohl befunden hatte, enthielt die Asche seiner Knochen, nach Pisani, 46,75 p. c. Kalk, 8,45 Strontian, 41,80 Phosphorsäure, 1,80 phosphorsaure Magnesia, 1,10 Rückstand (zusammen 99,80). — Eine junge weisse Ratte erhielt dasselbe Getränk, ferner Reis und Kleber mit täglich 0,1 Grm. phosphorsauren Thonerde; sie starb nach 10 Wochen plötzlich an einer Darmblutung (in Folge mechanischer Verletzung?); in der Knochenasche gef. 6,95 Thonerde und 41,10 Kalk (Pisani). — Eine andere Ratte erhielt ungefähr ebenso lang mit dem Futter phosphorsaure Magnesia; in der Knochenasche gef. von Ch. Mène 3,56 p. c. Magnesia und 46,15 Kalk. Die Knochen dieser Thiere waren normal geblieben. *(C. r. LXXI. 372.)* — **R. Přibram** giebt eine verbesserte *Methode der Chlorbestimmung im Harne* an. Das unmittelbare Titriren des Harns mit Silberlösung ist nicht wohl statthaft, weil ausser Chlor noch andere Substanzen gefällt und Silber reducirt wird. Vf. erhitzt 10 C.-C. Harn mit 50 C.-C. eine Lösung von 1—2 Grm. übermangansaurem Kali im Liter, wobei sich braune Flocken abscheiden und die Flüssigkeit wasserhell wird. Man filtrirt, wäscht gut aus, stumpft das überschüssige Alkali mit Oxalsäure ab, entfernt etwa überschüssige Oxalsäure mit etwas kohlensaurem Kalk, und titrirt in bekannter Weise mit Silberlösung. Die Methode kann auch auf eiweisshaltigen und diabetischen Harn angewendet werden. *(Prager Vjhrschr. CVI. 101; C.-Bl. med. Wiss. VIII. 566.)* — **Sigm. Exner** hat die *Ammoniakentwicklung aus faulendem Blute* in dem ersten Stadium der Zersetzung und den Einfluss untersucht, den verschiedene Umstände darauf ausüben. Beim Durchleiten von atmosphärischer Luft entwickelt das Blut nach einer gegebenen Zeit reichlicher Ammoniak, als wenn es mit einem beschränkten Luftvolum abgesperrt war; in derselben Weise verhält sich Wasserstoff und Stickstoff, nur ist die Ammoniakentwicklung nicht so reichlich als bei Anwendung von atmosphärischer Luft. Ohne Luft abgesperrtes Blut entwickelt nach anhaltendem Schütteln reichlicher Ammoniak, als wenn es dieselbe Zeit der Ruhe überlassen war. *(Wien. Anz. 1870. 148.)* — Ueber die Verderbniss der Luft durch chemische Fabriken. *(Quart. J. of Sc.; Ch. News. XXII. 27. 37.)* — **L. Buchner, E. Erlenmeyer** und **C. Stölzel**, Ueber gesundheitsgefährliche Töpferwaaren. Gutachten im Auftrage des Ausschusses des polytechnischen Vereins zu München. *(Polyt. Journ. CXCVII. 273.)* — **Fr. Rochleder**, Vorkommen von Mannit in der Wurzel von Manihot utilissima Pohl (Iatropha Manihot L.). *(Wien. Anz. 1870. 143.)* — Nach **Will. H. Wood** wird eine *wässrige Weinsäurelösung* durch Zusatz von Carbolsäure (1 Tropfen auf 1 Unze 50 proc. Lösung) *vor dem Verschimmeln* geschützt. Auch schimmelt sie nicht nach 10 Min. langem Kochen, mag sie verschlossen oder an der Luft aufbewahrt werden. *(Ch. News. XXII. 13.)*

W. H. Perkin, Vorlesungen über die Darstellung der Anilin- oder Kohlentheerfarben. *(Ch. News. XXII. 17. 29. 40. 53.)* — ***C. Stahlschmidt**, Darstellung von Flechtenspiritus nach Sten-Stenberg. *(Z. d. Ver. deutsch. Ing. XIV. 7; Polyt. Journ. CXCVII. 177.)* — **Fleck**, Conserviren des Bieres für den Seetransport. *(Polyt. J. CXCVII. 180; C.-Bl. 1870. 393.)* — **C. R. A. Wright** macht darauf aufmerksam, dass er *(Journ. ch. Soc., Aug. 1867.)* über den *Verlust bei der Sodafabrication* zu denselben Resultaten gelangt ist, wie Scheurer-Kestner. *(C.-Bl. 1870. 438). (Ch. News. XXII. 32.)* — ***E. Richters**, die Feuerbeständigkeit der Thone und Bemerkungen zu Bischof's Angaben über denselben Gegenstand. *(C.-Bl. 1870. 405). (Polyt. Journ. CXCVII. 268.)* — ***Feichtinger**, Ueber die Santorinerde. *(Polyt. Journ. CXCVII. 146.)* — **Paul Loeff**, Beiträge zur Geschichte der continuirlichen (ringförmigen) Ziegelbrennöfen. *(Polyt. Journ. CXCVII. 137.)* — **Michel**, Hydroextractor zum Filtriren flüssiger Druckfarben. *(Musterzeitung. XIX. 201.)* — **Ernoux**, Doppelseitiger Zeugdruck mit Hülfe der Aspiration. *(Musterzeitung. XIX. 202.)*

Darstellung und Constitution des Hyoscyamins mit Berücksichtigung anderer im Semen Hyoscyami vorkommender Stoffe;

von

H. Höhn.

5450 Grm. Samen wurden gröblich gepulvert mit 90procentigem Weingeiste bei gelinder Wärme zweimal hinter einander ausgezogen und beide Auszüge für sich behandelt.

1) *Erster Auszug.* Nach Abdestilliren des Weingeistes hinterblieb in der Retorte ein gelblichbraunes stickstoffhaltiges Harz (A. [s. u.]) u. eine Flüssigkeit, welche sich in eine wässrige und eine ölige Schicht trennen liess. Jene wurde im Wasserbade concentrirt, filtrirt, das Filtrat mit Aetzkali alkalisch gemacht und in der Kälte dreimal nach einander mit Chloroform tüchtig ausgeschüttelt. Das alkaloidhaltige Chloroform mit destillirtem Wasser im Wasserbade abdestillirt hinterliess nach dem Verdunsten bei gelinder Wärme 1 Grm. nur wenig gefärbten Alkaloides von zäher Beschaffenheit und widrigem betäubenden Geruche (Hyoscyamin), welches in Weingeist gelöst und der langsamen Verdunstung überlassen nach einigen Tagen sich in Form flockiger, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinender, doch noch gelblich gefärbter Anhäufungen wieder abschied. Zur Reinigung wurden dieselben nochmals in wenig Chloroform gelöst, mit salzsaurem Wasser ausgeschüttelt und der wässrigen Lösung das Alkaloid wiederum durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen, nachdem sie vorher mit kohlensaurem Kali alkalisch gemacht worden war. Man erhielt nur noch circa 0,5 Gr. schwach gelblich gefärbtes Alkaloid, welches aber nicht mehr krystallisirt erhalten werden konnte und auch nach Ueberführung in salzsaures Salz bei längerem Stehen keine Krystalle ergab. — Das zur Reinigung benutzte Chloroform hinterliess, nachdem es mit salzsaurem Wasser ausgeschüttelt war, beim Verdunsten eine weisse, wachsartige, in Anhäufungen weisser Nadeln krystallisirende Substanz (B. [s. u.]); diese hatte also das zuerst erhaltene Hyoscyamin verunreinigt.

Da man nur eine so geringe Menge Hyoscyamin erhalten hatte, wurde die mit Chloroform ausgeschüttelte alkalische Flüssigkeit, um ihr einen etwaigen Gehalt von Hyoscyamin zu nehmen, mit Salzsäure wieder schwach angesäuert (wobei sich dunkel gefärbte, pflasterartig zusammensinkende Flocken, die durch Filtration erhalten wurden, ausschieden) und mit einer concentrirten Lösung reiner Gerbsäure (ohne Ueberschuss) versetzt. Man erhielt einen gelblich-weissen Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, in verdünntem Weingeiste gelöst und mit frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyde vermengt zur Trockne verdampft wurde. Die rückständige Masse wurde fein zerrieben, mehrmals mit starkem Weingeiste ausgekocht, die weingeistige Lösung bis auf ein geringes Volumen concentrirt und dann der langsamen Verdunstung überlassen. Es hinterblieb eine zähe, schwach gelb gefärbte Masse von bitterlichem Geschmacke, ohne besonderen Geruch u. Geschmack, leicht löslich in Wasser und Weingeist, welche, wieder gelöst und mit Salzsäure leicht angesäuert, die Trommer'sche Probe gab, was die Lösung für sich nicht that. Es lag also ein Glykosid vor. Die salzsaure Lösung hinterliess einen syrupartig bleibenden Rückstand. Um die Salzsäure wieder zu entfernen, wurde die Lösung nochmals mit reiner Gerbsäure gefällt und der gut ausgewaschene Gerbsäureniederschlag wie früher behandelt. Nach der Verdunstung hinterblieb nur noch eine gelblich gefärbte, zerrieben weisse Masse, amorph, spröde, von bitterlichem Geschmacke, welche durchaus nicht mehr alkalisch reagirte, auch mit Platinchlorid und Goldchlorid keine Fällungen gab und mit Natronkalk erhitzt kaum noch Spuren von Ammoniak entwickelte. Krystallisirt konnte dieses Glykosid, welches der Vf. *Hyoscypikrin* (s. u.) nannte, nicht erhalten werden. Als man die oben erwähnte alkalische mit Chloroform ausgeschüttelte Flüssigkeit, welche durch die Fällung mit Gerbsäure nachher das Glykosid geliefert hatte, mit Salzsäure angesäuert hatte, war Geruch nach Buttersäure aufgetreten. Man sättigte daher das Filtrat des Gerbsäureniederschlags mit Natronlauge und destillirte mit Phosphorsäure, worauf im Destillate Buttersäure nachgewiesen werden konnte. Der Rückstand in der Retorte gab bei der Destillation mit Natronlauge Methylamin und Ammoniak.

2) *Zweiter Auszug.* Derselbe wurde ebenso behandelt. Man erhielt dasselbe Harz (A) und dieselbe in eine wässrige und ölige Schicht sich sondernde Flüssigkeit. Die erstere durch Ausschütteln mit Chloroform gab etwa noch 0,8 Grm. Hyoscyamin und auch aus dem Oele konnte nach wiederholtem Ausschütteln mit starkem salzsauren Wasser, Sättigen desselben mit kohlensaurem Natron, Ausschütteln mit Chloroform und Abdestilliren noch gegen 1 Grm. ziemlich reines Hyoscyamin erhalten werden. Sonach betrug die Gesammtmenge desselben 1,5 Grm.

Aus dem zweiten Auszuge der Samen konnte ferner noch eine geringe Menge des erwähnten Glykosides dargestellt werden.

3) Zur vollständigen Erschöpfung der Samen wurde der Rückstand von dem zweiten alkoholischen Extracte noch mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt, im Wasserbade zur Syrupdicke eingedunstet, mit angesäuertem Weingeiste digerirt, wieder neutralisirt, der Weingeist abdestillirt und die hinterbleibende, dunkelbraun gefärbte, wässrige Flüssigkeit nach Versetzen mit Ammoniak mit Chloroform ausgeschüttelt. Letzteres schied sich

aber nicht vollständig wieder ab, sondern bildete eine unterhalb sitzende Emulsion, von welcher man das Chloroform erst wieder abdestillirte, die rückständige Flüssigkeit verdunstete, nochmals mit Weingeist auszog und wieder mit Chloroform ausschüttelte. Durch Abdestilliren des letzteren erhielt man eine dritte Portion Alkaloid, dessen Menge noch 0,450 Grm. betrug. Es ergiebt sich hieraus, dass das fette Oel beträchtliche Mengen von Hyoscyamin zu lösen vermag und es dürfte sich daher für die Darstellung desselben empfehlen, das Oel durch Pressen oder durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff vorher zu entfernen. Ferner hält Vf. den Weingeist für das beste Extractionsmittel, da Wasser grosse Mengen von Schleim mit auszieht.

Hyosciamin. Die Eigenschaften des gereinigten H. stimmen vollständig mit den Angaben anderer Autoren überein. Es reagirt ziemlich stark und bleibend alkalisch auf Lackmus und wird gefällt durch Jodwasser: kermesbraun, durch Goldchlorid: gelb, durch Gerbsäure und Quecksilberchlorid: weissflockig und ebenso in concentrirter Lösung durch Aetzkali (im Ueberschusse löslich). Ferner lässt es sich, wie der Vf. im Widerspruche mit früheren Angaben erkannt hat, auch durch Platinchlorid fällen, allerdings nur aus concentrirter Lösung und unter Vermeidung von überschüssigem Platinchlorid, da letzteres den Niederschlag wieder löst. Das Golddoppelsalz konnte in mikroskopischen Krystallen erhalten werden, von denen einzelne deutlich als sechsseitige Tafeln erkannt wurden. Die Analyse ergab die Formel $C_{18}H_{20}NO_6,HClAuCl_3$ (gef. 20,34 C, 3,89 H, 2,50 N, 26,88 Cl, 37,10 Au; ber. 20,42 C, 3,97 H, 2,65 N, 26,84 Cl, 37,05 Au.) Das reine Alkaloid dagegen ergab $C_{36}H_{29}N_2O_7$ (gef. 65,49 C, 8,55 H, 8,50 N; ber. 65,65 C, 8,81 H, 8,51 N) oder auf gerade Sauerstoffzahlen gebracht, $C_{36}H_{28}N_2O_6 + HO$.

Diese Formel unterscheidet sich von der des Atropins, $C_{34}H_{23}NO_6$, durch ein Plus von C_2H_6N und das Hyoscyamin könnte demnach als Atropin, in dem 1 H durch 1 Methylammonium, C_2H_3,H_3N, ersetzt wäre: $C_{34}H_{22}(C_2H_3,H_3N)NO_6 + HO$ betrachtet werden. Allerdings ergiebt die aus dem Golddoppelsalze berechnete Formel verdoppelt $C_{36}H_{40}N_2O_{12}$; „nimmt man aber an, dass die Goldverbindung noch 6 At. Krystallwasser enthalten hat, so würde bleiben: $C_{36}H_{34}N_2O_6$ . . . und der Mehrgehalt von 6 H liesse sich vielleicht dadurch erklären, dass das Goldsalz, da es nur unter der Luftpumpe getrocknet war, noch Wasser enthalten und ausserdem, da es ziemlich hygroskopisch war, während der Vorbereitung zum Verbrennen wieder Feuchtigkeit angenommen haben würde." — Um zu prüfen, ob das Hyascyamin mit dem Atropin in Beziehung stehe, versuchte man Methylamin abzuspalten. Bei einer Destillation mit starker Kalilauge entwickelten sich alkalische, methylaminartig riechende Dämpfe, welche, in Wasser condensirt, ein Platindoppelsalz in Form mikroskopischer oktaëdrischer Krystalle (unter denen jedoch auch einzelne Dodekaëder und Würfel waren), mit 39,38 p. c. Pt, gaben. Der Rückstand in der Retorte lieferte, mit Schwefelsäure versetzt, eine Säure in schönen weissen Krystallnadeln, bei 100—103 schmelzend, benzoëartig riechend, in Wasser unlöslich, in Aether löslich, noch leichter löslich in Alkohol: $C_{18}H_9O_4$ (gef. 72,18 C, 6,09 H; ber. 72,48 C, 6,04 H), welche sich von der Atropasäure, $C_{18}H_8O_4$ (deren Schmelzpunkt 106,5), nur durch 1 H unterscheidet.

Um zu erfahren, ob neben dieser Säure noch eine zweite Base bei der Spaltung des Hyoscyamins entstanden sei, wurde die saure Flüssigkeit, aus der die Säure abgeschieden war, alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunstet. Man erhielt eine sehr geringe Menge einer ölartigen, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche besonders auf Zusatz von Natronlauge einen intensiven coniinartigen Geruch entwickelte und mit Salzsäure starke weisse Nebel gab. Mit $PtCl_2$ und $AuCl_3$ wurden nach einiger Zeit krystallinisch werdende Niederschläge erhalten und Gerbsäure sowie Sublimatlösungen gaben weisse Fällungen.

Aus diesen Resultaten erschliesst der Vf., dass das Hyoscyamin in eine wahrscheinlich mit der *Atropasäure* identische Säure und in eine ölige, vielleicht zu dem *Coniin* in naher Beziehung stehende Basis gespalten wird, während geringe Mengen Ammoniak und methylaminähnliche Basen entweichen.

Der weisse wachsartige Körper B krystallisirt aus Chloroform sowie aus alkoholischer Lösung in weissen, mikroskopisch kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln, röthet in concentrirter Lösung Lackmus, wird bei 120° zähe, schmilzt bei 208 bis 210°, wird, darüber erhitzt, dickflüssig und braun, ist geruch- und geschmacklos, nicht sublimirbar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in starkem, namentlich warmem Weingeiste, leichter löslich in Aether und Chloroform. Die Analyse ergab: $C_{32}H_{30}O_6$ (gef. 70,62 C, 11,40 H; ber. 71,11 C, 11,11 H), welche Formel sich von der des *Lactucerins*, $C_{32}H_{26}O_2$, durch ein Plus von 4 HO unterscheidet. Man könnte diesen Körper deshalb *Hyoscerin* nennen.

Hyoscypikrin, $C_{54}H_{52}O_{28}$ (gef. 54,25 C, 8,94 H; ber. 54,0 C, 8,67 H.) (oben beschrieben), wurde, um es zu spalten, mit verdünnter Salzsäure eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Es schieden sich in kurzer Zeit gelblich weisse Flocken aus, welche, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zerrieben, ein gelblich weisses Pulver von bitterem, etwas kratzendem Geschmacke darstellten. Unlöslich in heissem Wasser, löslich in Weingeist, namentlich warmem, ebenso Aether; nicht krystallinisch; Bleiessig fällt die alkoholische Lösung; dagegen nicht Bleizucker; Schmelzpunkt 204°. Die Analyse ergab $C_{28}H_{24}O_8$ (gef. 65,67 C, 9,54 H; ber. 65,63 C, 9,33 H.) Die Spaltung des Glykosids liesse sich nach dem Verf. ausdrücken durch: $2 C_{54}H_{52}O_{28} = 2 C_{12}H_{12}O_{12} + 3 C_{28}H_{24}O_8 + 8 HO$. Der Zucker wurde aus dem sauren Filtrate abgeschieden, indem man dasselbe mit frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd zur Trockne dampfte, den Rückstand mit Weingeist auszog und diesen verdunstete. Der syrupartige Rückstand lieferte bei der Gährung mit Hefe 18,2 C.-C. Kohlensäure, deren Menge, auf Zucker berechnet, 29,5 p. c. vom angewendeten Glykosid betrug, während die obige Gleichung 30,0 p. c. verlangt.

Die flüchtigen Basen, welche bei der Destillation der von Hyascyamin, Glykosid etc. befreiten Flüssigkeiten mit der Natronlauge erhalten wurden, erkannte der Vf. als ein Gemenge von Methylbasen mit Ammoniak.

Das gelbe, stickstoffhaltige Harz (*Hyoscyamusharz*) (A) scheint zufolge der grossen Menge, in der man es erhielt, eine nicht unwichtige Rolle in der Pflanze zu spielen. Es stellt, möglichst gereinigt und zerrieben, ein hellgelbes Pulver dar, krystallisirt weder aus Alkohol noch aus Aether, schmeckt bitterlich, röthet in weingeistiger Lösung Lackmus, löst sich in concentrirter Schwefelsäure sowie in ätzenden Alkalien mit tief orangegelber Farbe, und wird durch Bleiessig sowie Bleizucker aus weingeistiger Lösung gelblichweiss gefärbt. Als Formel ergab sich $C_{110}H_{70}N_2O_{32}$. (Gef. 64,98 C, 7,07 H, 2,76 N; ber. 65,09 C, 6,90 H, 2,76 N). Eine andere Analyse wurde ausgeführt mit Harz, welches, vorher an Blei gebunden, von diesem durch Schwefelwasserstoff befreit u. so wieder gewonnen war. Dieselbe ergab $C_{112}H_{65}N_2O_{29}$ (gef. 67,02 C, 6,46 H, 2,78 N; ber. 67,40 C, 6,50 H, 2,81 N). Diese Formel „differirt so wenig von der vorhin für das Harz gefundenen, dass nicht anzunehmen ist, dass durch Bleiessig eine Scheidung in zwei verschiedene Harze Statt gefunden hat.“ — Durch Kochen mit Kalilauge entwickelt das Harz etwas Ammoniak und beim Ansäuren der Lösung fiel der grösste Theil wieder in harzigen, stickstoffhaltigen Klumpen heraus. Die saure Flüssigkeit, mit Aether ausgeschüttelt, gab eine ätherische Lösung, welche nach dem Verdunsten eine geringe Menge einer dunkel gefärbten, nach Guajacharz riechenden, sauer reagirenden, in weissen Nadeln sublimirenden Substanz hinterliess (nicht genauer untersucht).

Nach vierstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung und Verdunsten des Weingeistes, erhielt man eine saure Lösung, welche von dem wieder abgeschiedenen Harze getrennt, nach Zusatz von Natronlauge Ammoniak entwickelte und ebenfalls keine andere Base enthielt. Aus diesen und noch anderen Proben scheint hervorzugehen, dass das fragliche Harz weder durch verdünnte Säuren noch Alkalien wesentlich verändert wird. — Endlich wurden durch Schmelzen mit Kalihydrat geringe Mengen flüchtiger Säuren (Essigsäure, Buttersäure), ferner Protocatechusäure und eine, in weissen säulenförmigen Nadeln krystallisirende sublimirbare Säure von stark saurem Geschmacke erhalten, welche Eisenchlorid in ganz verdünnter Lösung dunkler gelb färbte, mit Kalk eine ziemlich lösliche Verbindung gab, durch Bleizucker weiss gefällt wurde u. Silberlösung nicht reducirte. Diese steht vielleicht in der Nähe der *Bernsteinsäure*. (*N. Rep. für Pharm. XIX. 390*).

Ueber Glanzgold, Glanzplatin und die Lüsterfarben;

von

Prof. Dr. H. Schwarz in Graz.

An Stelle der alten soliden Vergoldung mittels pulverförmig niedergeschlagenen Goldes wendet man in der Porzellanmalerei jetzt vielfach das Glanzgold, als Flüssigkeit aufgetragen, sowie an Stelle der durch Bleiglas festgekitteten Silicate die ebenfalls als Flüssigkeiten aufgetragenen Lüsterfarben an. Dieselben dienen vorzugsweise zum Ornamentiren grösserer Flächen, da sie bei Detailmalerei in einander fliessen

würden; die Goldschicht ist unendlich dünn und deshalb wohlfeil. Das Gold kommt, sowie das Platin, gleich glänzend aus dem Feuer. Die Temperatur des Einbrennens ist sehr niedrig; die Flamme einer einfachen Spirituslampe oder eines Bunsen'schen Gasbrenners reicht schon aus, deshalb spart man ungemein an Brennmaterial, die Geschirre sind dem Springen viel weniger ausgesetzt und können in kurzer Zeit fertig gemacht werden.

1) *Glanzgold.* — Das im Handel vorkommende Präparat ist dickflüssig, bräunlich-schwarz, harzig, von angenehmem aromatischen Geruche nach Zimmtöl oder Perubalsam. Vf. fand darin 10—12 p. C. Gold und daneben Chlor und Schwefel. Genaue Bestimmungen wurden nicht ausgeführt. Zur Nachbildung bediente er sich zuerst des Dutertre'schen Verfahrens: 16 Grm. Schwefel, 16 Grm. Terpentin und 80 Grm. Terpentinöl werden gekocht, bis die Consistenz dicklich und die Farbe braun geworden ist; dann 50 Grm. Lavendelöl zugesetzt (Schwefelbalsam). Ferner wurden 30 Grm. Gold in Königswasser gelöst, 1,2 Grm. metallisches Zinn und 1,2 Grm. Antimonbutter zugesetzt und dunn mit 500 Grm. Wasser verdünnt. Diese Vorschrift führte der Vf. in sehr reducirtem Maassstabe aus. Die Goldlösung soll mit dem Schwefelbalsam gemischt und gelinde erwärmt werden, dann soll man das saure Wasser abgiessen, mit warmem auswaschen und trocknen, endlich 65 Grm. Lavendelöl und 100 Grm. Terpentinöl zusetzen, bis zur vollständigen Lösung erwärmen und mit 5 Grm. sogenanntem Wismuthflusse absetzen lassen. — Mit diesem Verfahren erhielt der Vf keine genügenden Resultate. Nach mancherlei Versuchen fand er folgenden Weg heraus, der, wenn er genau eingehalten wird, zum Ziele führt.

Man löst 1 Th. reines Gold in Königswasser und bringt die Lösung in einer Porcellanschale im Wasserbade soweit zur Trockne, dass die Masse gleich einem rothen Oele in der Hitze fliesst, beim Erkalten aber sofort zu röthlichen Krystallen erstarrt, welche beim Stehen an der Luft rasch Wasser aufnehmen und dadurch heller gelb werden, auch endlich zu zerfliessen anfangen. Anstatt des Dutertre'schen Schwefelbalsams stellt man einen dünnflüssigeren her aus 1 Th. Schwefel und 5—6 Grm. Terpentinöl; letzteres muss durch Stehen an der Luft partiell verharzt sein; man bringt es in einen Kolben, setzt den gepulverten Schwefel hinzu u. erhitzt am Rückflusskühler im Sandbade. Dieser Balsam wird mit gleichviel Lavendelöl gemischt und von der Mischung für je 1 Thl. aufgelöstes Gold 8—9 Thle. dem abgekühlten Goldchloride in der Schale hinzugefügt, worauf man mit einem Pistille anhaltend zerreibt. (Um bei grösseren Massen Goldchlorid die dabei eintretende Erhitzung möglichst zu vermeiden, setzt man das Goldsalz dem Balsam allmälig zu.) Es entwickelt sich hierbei Salzsäuregas. Aller Wahrscheinlichkeit nach bildet sich Schwefelgold, welches sich in dem Ueberschusse des schwefelhaltigen Harzes in ähnlicher Weise auflöst, wie das gefällte Schwefelgold in Schwefelalkalien. Vielleicht lässt sich auch eine Substitution des Wasserstoffs durch Gold annehmen. Die fertige Mischung ist dick, harzartig, löst sich im frischen Zustande in Lavendelöl und ist auch mit Schwefelkohlenstoff ohne Zersetzung mischbar; sie ist ferner löslich in Schwefelbalsam, doch bringt jeder Ueberschuss desselben eine röthliche Färbung und ein geringeres Haften der eingebrannten Goldschicht hervor. Das Zerreiben muss solange fortgesetzt werden, bis man keine ungelösten Krystalle von Goldchlorid mehr fühlt, dann lässt man die Reibschale mindestens 24 Stunden ruhig stehen. Um das Festhaften der Goldschicht zu bewirken, mischt man noch für je zwei Gewichtstheile metallischen Goldes einen Theil fein geriebenes basisch-salpetersaures Wismuthoxyd oder durch kohlensaures Ammoniak gefälltes kohlensaures Wismuthoxyd durch sorgfältiges Verreiben hinzu. Wahrscheinlich wird durch dieses der Rest noch vorhandener Salzsäure aufgenommen. Durch längeres Stehen, namentlich bei grossen Mengen von Glanzgold, wird, wie der Vf. vermuthet, das Wismuth wahrscheinlich völlig wieder abzusondern sein. Beschleunigt wird diese Trennung durch Zusatz von etwa gleichviel Schwefelkohlenstoff.

2) *Glanzplatin.* — Nach Böttger's Vorschrift soll man zur Trockne eingedampftes Platinchlorid zuerst mit Rosmarinöl zerreiben, und dann die entstandene harzähnliche Verbindung in Lavendelöl auflösen. Diese Vorschrift lieferte dem Vf. ein vollkommen zufrieden stellendes Resultat. Denselben Erfolg erhält man auch, wenn man das Rosmarinöl ganz weglässt und gleich Anfangs mit Lavendelöl zerreibt. Auch hier entwickelt sich, wie beim Glanzgold, Salzsäuregas. Zusatz von Wismuthoxyd ist unnütz.

3) *Glanzsilber.* — Die nach dieser Richtung angestellten Versuche ergaben sämmtlich ein ungünstiges Resultat. Das Platin, obwohl etwas düsterer als Silber, ist genügend, um die weisse Metallfarbe auf dem Porcellan zu repräsentiren; es contrastirt auch besser gegen Porcellanweiss als das ähnlich nüancirte Silber und ist nicht so wie dieses dem Anlaufen durch Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Es geht hieraus die geringe Wichtigkeit des Silbers für diese Klasse von Porcellanfarben hervor.

Die eigentlichen Lüsterfarben. — Diese werden nicht durch Schichten von Metallen, sondern von Metalloxyden hervorgebracht, welche sich glänzend und durchsichtig auf der Porcellanfläche (nur durch Adhäsion) abgelagert haben. Nach Brianchon wendet man die Metalloxyde in Verbindung mit Harzsäure an, welche Verbindungen unkrystallisirbar sind und sich in ätherischen Oelen (Lavendelöl,

Terpentinöl), sowie auch in Benzol und Schwefelkohlenstoff auflösen. Man stellt dieselben nach dem Vf. am besten dar durch Fällung der Metallsalzlösungen durch eine möglichst neutrale Harz-Natronseife. Diese erhält man durch Kochen des Harzes mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron, Eindampfen zur Trockne und Auflösen in 95 procentigem Alkohol, Abdestilliren des Alkohols und Verdünnen mit heissem Wasser. (Das Harz, welches man dazu benutzt, ist am besten helles, wasserhaltiges Fichtenharz. Dieses wird im Sandbade vorsichtig geschmolzen, bis alles Aufschäumen durch Entweichen des Wassers aufhört, dann in eine blanke Metallschale ausgegossen und nach dem Erkalten gepulvert.)

Man kann aber auch direct eine abgewogene Menge Harz in einem bestimmten Vol. Natronlösung auflösen, und zwar 100 C.-C. der letzteren auf 30,2 Gr. Harz, welches sich beim Kochen vollständig löst. Diese Lösung wird mit so viel Wasser versetzt, dass ein Liter Flüssigkeit resultirt. So entsprechen 100 C.-C. davon genau 0,312 Gr. NaO. Man wägt nun von den gut krystallisirten, in Wasser löslichen Metallsalzen (schwefelsaure Kalidoppelsalze, Chloride oder Nitrate etc.) eine entsprechende Menge ab, löst sie in nicht zu wenig heissem Wasser, fügt so viel von der erwärmten Harzseifenlösung unter Umrühren hinzu, dass der Natrongehalt derselben der in dem Salze enthaltenen Säure äquivalent ist, lässt absetzen und wäscht auf dem Filter mit heissem Wasser. Bei Anwendung von sauren Metalllösungen (Chromchlorid, salpetersaures Wismuthoxyd) muss man überschüssige Harzseife hinzufügen. Das ausgewaschene harzsaure Metalloxyd wird mit dem Filter auf einer porösen Thonplatte ausgebreitet und an der Luft oder bei sehr gelinder Wärme getrocknet und zerrieben.

1) *Farblose Lüster.* — a) *Wismuthlüster.* Dieser dient theils für sich als farbloser glänzender und irisirender Ueberzug, theils als Bestandtheil verschiedener Combinationslüster (s. u.); endlich als Mittel, um manchem Lüster einen erhöhten Glanz mitzutheilen. Die auf nassem Wege dargestellte Wismuthharzverbindung gab zwar einen brauchbaren Lüster, besser aber war folgendes Verfahren: Wismuth wird in möglichst chlorfreier Salpetersäure gelöst, die Lösung im Wasserbade abgedampft, dann in viel destillirtes Wasser geschüttet und etwa 24 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag, welcher aus basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd besteht, wird ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Man verreibt denselben mit der sechsfachen Menge Harz, erhitzt das Gemisch im Sandbade gelinde, bis man nur noch eine geringe Menge Ungelöstes beim Umrühren mit dem Glasstabe fühlt, und löst in Lavendelöl.

b) *Bleilüster.* Derselbe in dicker Schicht aufgestrichen und nach dem Trocknen eingebrannt, giebt eine sehr glänzende, schön irisirende Schicht. Er kann ebenso wie der Wismuthlüster auch zu Combinationsfarben und zur Erhöhung des Glanzes anderer Lüster benutzt werden. Deshalb ist er bei dem hohen Preise des Wismuthmetalles (6 Thlr. pro Pfund) für die Porcellanfabriken von finanzieller Wichtigkeit. Seine Darstellung ist eine ausnehmend einfache. 1 Th. Bleizucker und 3 Th. Harz werden zusammengeschmolzen, dann fügt man 12 Th. Lavendelöl hinzu, wodurch sich die Verbindung zu einer klaren, röthlich-gelben Flüssigkeit löst. Da sich aber aus derselben beim Erkalten ein körniger Absatz abscheidet, so ist entweder eine grössere Menge von Lavendelöl anzuwenden, oder, was besser ist, die Flasche mit dem Lüster vor dem Gebrauche in ein Gefäss mit Wasser zu tauchen. Auf nassem Wege stellt man den Lüster dar, indem man 1,895 Grm. Bleizucker durch 100 C.-C. oder $^1/_{10}$ normaler Harzseifenlösung fällt und nach dem Auswaschen und Trocknen in einer genügenden Menge (12—15 Grm.) Lavendelöl durch schwaches Erwärmen auflöst. — c) *Zinklüster* hat ausser zu Combinationslüstern keine besonders praktische Bedeutung; wird dargestellt entweder auf trocknem Wege durch Schmelzen von essigsaurem Zinkoxyde mit der dreifachen Harzmenge oder Fällen von 1,150 desselben mit 100 C.-C. der $^1/_{10}$ Normallösung. Die harzsaure Verbindung löst sich leicht in der dreifachen Menge Lavendelöl zu einer hellgelben Lösung. Der Lüster bildet einen glänzenden farblosen Ueberzug. — d) *Thonerdelüster* dient ebenfalls nur zu Combinationslüstern und wird am besten auf nassem Wege durch Fällen von 4,57 Grm. Alaun mit 300 C.-C. $^1/_{10}$ Normallösung dargestellt Die getrocknete Harzseife löst man in Lavendelöl.

2) *Gefärbte Lüster.* — a) *Eisenoxydlüster.* Eisenchloridlösung wird mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt, bis sie sich dunkelroth färbt, und dann so lange Normalseifenlösung zugefügt, als noch ein Niederschlag erfolgt, alsdann aufgekocht, filtrirt und ausgewaschen. Das getrocknete harzsaure Eisenoxyd löst sich in Lavendelöl vollkommen zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche in möglichst gleichmässig dicker Schicht auf Porcellan gestrichen, getrocknet und gebrannt, einen ungemein glänzenden rothen Ueberzug giebt. Ein Zusatz von Wismuthlüster macht den Eisenlüster noch glänzender, aber mehr gelbroth. Man kann dadurch die Farbe bis hellchamois nuanciren. Statt der Eisenchloridlösung kann man auch Eisenalaun an-

wenden (5,03 Gr. mit 8 C.-C. $^1/_{10}$ Normallösung.) — b) *Uranlüster.* Käufliches salpetersaures Uranoxyd wird durch Abdampfen mit Salzsäureüberschuss bis zur Trockne in salzsaures Uranoxyd, $U_2O_3 + ClH$, übergeführt, dann mit 3 Th. Harz geschmolzen und in 4 Th. Lavendelöl gelöst. Krystallisirtes essigsaures Uranoxyd giebt ebenfalls einen vorzüglichen Lüster: 1 Th. des Uransalzes wird mit 3 Th. Harz geschmolzen und dann in Lavendelöl gelöst. Der Lüster ist intensiv grünlichgelb und stark glänzend, auch sehr fest haftend. Ein Zusatz von Eisenlüster (behufs Erzeugung einer Goldimitation nach Brianchon) giebt nach dem Vf. keine besonders schönen Nuancen. Die goldfarbenen Nuancen können besser durch Eisen- u. Wismuthlüster allein nachgeahmt werden. — c) *Chromlüster.* Wird erhalten durch Fällen von Chromalaun oder Chromchlorid mit 3 Aeq. Normalseifenlösung; der Niederschlag löst sich ziemlich leicht in Lavendelöl, giebt aber nach dem Brennen nur eine unschöne schwärzlich-grüne, wenige glänzend Oxydschicht; daher hat der Chromlüster nur als Combinationslüster Bedeutung. — d) *Manganlüster.* Erhalten durch Fällen von krystallisirtem schwefelsauren Manganoxydul-Kali mittels Seifenlösung und Auflösen in Lavendelöl; giebt nach dem Brennen einen bräunlichen, wenig intensiven, aber glänzenden und fest haftenden Ueberzug. — e) *Nickellüster* wird in gleicher Weise aus schwefelsaurem Nickeloxydkali durch Seifenlösung gefällt oder aus trocknem essigsauren Nickeloxydul durch Schmelzen mit Harz erhalten. Der eingebrannte Lüster ist hellbräunlich, glänzend und haltbar. — f) *Kupferlüster.* Aus harzsaurem Kupferoxyde bereitet, giebt nach dem Einbrennen einen etwas mehr ins Röthliche neigenden braunen Ueberzug. — g) *Cobaltlüster* wird erhalten durch Fällen von 1 Aeq. = 2,179 Grm. schwefelsaures Cobaltoxydul-Kali mit 100 C.-C. der $^1/_{10}$ Normallösung, sowie auch durch Schmelzen von 1 Th. essigsaurem Cobaltoxydul mit 4 Th. Harz und Auflösen in 10 Th. Lavendelöl. Er giebt in dickerer oder dünnerer Schicht auf Porcellan eingebrannt ein fast metallglänzendes, schwarzes Braun, im letzteren Falle ein schönes sattes Chocoladenbraun. Vf. glaubt, dass dieser Lüster, der bis jetzt in der Porcellanmalerei noch keine Anwendung findet, sich als werthvoll erweisen dürfte. — h) *Cadmiumlüster* wird erhalten entweder durch Fällen von salpetersaurem Cadmium mit Harzseife, oder durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Cadmiumoxyde mit 5 Th. Harz und Lösen in 7,5 Th. Lavendelöl; am besten aber durch Schmelzen von 10 Th. essigsaurem Cadmiumoxyde mit 26 Th. Harz und Lösen in 30 Th. Lavendelöl. Bei möglichst niederer Temperatur eingebrannt giebt er einen schönen röthlichgelben Ueberzug, welcher in manchen Fällen das Goldgelb sehr gut nachahmt.

3) *Combinationslüster.* — a) *Glänzende Goldfarben.* Wismuthlüster, mit Glanzgold gemischt, giebt sehr schöne, je nach der relativen Menge und dem Grade der Verdünnung verschieden gefärbte Ueberzüge mit Goldreflex. Beide in dem Verhältnisse gemischt, dass 1 Th. metallisches Gold auf 1 Th. Wismuthoxyd kommt und im gemischten Lüster etwa 5 p. c. Gold und 5 p. c. Wismuth enthalten sind, erzeugen einen ausgezeichnet schönen Kupferlüster mit goldigem kupferfarbenem Reflexe. Mit 1 Th. Gold auf 2—3 Th. Wismuthoxyd und concentrirter Lösung erhält man einen blauviolet spiegelnden Ueberzug, der immer noch bei einem gewissen Einfallswinkel des Lichtes den goldigen Reflex zeigt. Durch weitere Verdünnung mit Lavendelöl oder Schwefelbalsam nimmt die Intensität der Färbung ab. Bei vorwaltendem Goldgehalte (2 Th. auf 1 Th. Wismuthoxyd) und so grosser Verdünnung, dass der Goldgehalt nur $^1/_2$—$^1/_4$ p. c beträgt, erhält man ein reines Rosenroth, also dieselbe Nuance, welche sonst die Porcellanmalerei durch Goldpurpur darstellt. Bei bedeutendem Vorwalten von Wismuthoxyd (1 Th. Gold auf 3—4 Th. Wismuthoxyd) erhält man bei Verdünnung ein sehr schönes helles Blau. Fügt man dieser Mischung noch Uranlüster in verschiedenen Mengen zu, so entstehen sehr schöne blaugrüne bis gelblichgrüne Nuancen; ein Zusatz von Eisenlüster statt des Uranlüsters giebt ein bräunliches, doch ebenfalls sehr schönes Grün. — b) *Wismuthchromoxydlüster.* Beide in dem Verhältnisse gemischt, dass 5 Th. Wismuthoxyd auf 1 Th. Chromoxyd kommen, geben nach dem Einbrennen einen schön citronengelben bis schwefelgelben Ueberzug. — c) *Bleioxyd-Chromoxydlüster* giebt eine prachtvoll orange Farbe, welche in der Hitze fast zinnoberroth erscheint. — d) *Zinkoxyd-, Cobaltoxyd- und Thonerde-Cobaltoxydullüster* gewähren mehr ein theoretisches Interesse; ersterer bildet einen schwach grünlichen, letzterer einen bläulichen Ueberzug.

In Bezug auf das Einbrennen gedenkt der Verf. noch einiger Versuche: Wenn man Cobaltlüster in dem reducirenden Theile einer Flamme einbrennt, so erscheint er farblos, wird aber, an der Luft geglüht, wieder schwarzbraun, was sich beliebig oft wiederholen lässt. Glüht man in einem bedeckten Gefässe in einem Leuchtgasstrome und lässt darin erkalten, so erhält man ebenfalls Entfärbung, und bei nachträglichem Glühen an der Luft tritt wieder die schwarze Farbe auf. Wird der Cobaltlüster dagegen im Wasserstoffstrome lange Zeit geglüht, so erscheint er nach dem Erkalten glänzend schwarz und lässt sich leicht abwaschen; wenn man aber den so veränderten Lüster wieder an der Luft glüht, nimmt er seine dunkelbraune Farbe von Neuem an und haftet wie früher fest. Das gleiche Resultat erhält man bei Anwendung von Nickellüster, sowie von Kupferlüster, nur dass letzterer bei der Reduction schwach kupferroth wird. Eisenoxydlüster, im Wasserstoffstrome reducirt, wird röthlichgrau und wahrscheinlich nicht vollkommen reducirt, Uranlüster grau-

grün, Wismuth- und Bleilüster grau, doch sind die Erscheinungen der Abwischbarkeit nicht so deutlich zu bemerken. Der Vf. erklärt diess dadurch, dass er annimmt, infolge der durch das Reductionsmittel bewirkten Entführung der Sauerstoffatome wird die zur Adhäsion nöthige innige Berührung der Oxydschicht mit der Porzellanfläche aufgehoben und dann durch Wiedereintritt dieser Sauerstoffatome von neuem wieder hergestellt. (*Polyt. Journ. CXCVII. 243*).

Anthracenorange, ein neues Derivat des Anthracens,

von

Prof. Dr. Böttger.

Ein Derivat des Anthracens, dessen Lösung eine höhst brillante, gelblich-rothe Farbennüance zeigt, stellt man nach dem Vf. folgendermassen dar. 1 Gewth. reines (sublimirtes) Anthrachinon wird mit circa 16 Gewth. eines aus gleichen Maasstheilen bestehenden Gemisches von Schwefelsäure (1,84 sp. Gew.) und Salpetersäure (1,50 sp. Gew.) in einem Kolben überschüttet und unter kräftigen Umschütteln auf etwa 49 °C erwärmt. Nachdem eine klare Auflösung eingetreten (wobei keine salpetrigen Dämpfe entweichen) giesst man die Flüssigkeit in dünnem Strahle rasch in eine grössere Menge kalten Wassers, in welchem sich die reine Nitroverbindung in voluminösen, gelblich-weissen Flocken absetzt. Nachdem dieselbe auf einem Filter gehörig ausgesüsst ist, wird sie mit einer reichlichen Quantität eines neuen Reductionsmittels übergossen, worauf sofort eine prachtvoll tief smaragdgrün gefärbte Flüssigkeit entsteht, aus der bei anhaltendem Sieden in ganz kurzer Zeit das Anthracenorange als ein fast zinnoberroth aussehendes flockiges Pulver massenhaft sich absondert. Das oben erwähnte neue Reductionsmittel (mit welchem sich auch Indigo leicht in der Wärme in Indigoweiss überführen lässt), ist eine Lösung von Zinnoxydulkali oder Zinnoxydulnatron, welches man zu diesem Zwecke auf folgende Weisse bereitet. Man schüttet zu einer etwas concentrirten Lösung von Aetzkali oder Aetznatron in dünnem Strahle so lange unter kräftigem Umrühren eine frisch bereitete kalte Lösung von Zinnchlorür, bis schliesslich eine starke Trübung von sich ausscheidendem, nicht mehr gelöst werdenden Zinnoxydulhydrat wahrzunehmen ist, lässt das Ganze absetzen und filtrit durch ein doppeltes Papierfilter.

Das Anthracenorange schmilzt bei circa 225° und sublimirt zwischen 260 und 280° in prachtvoll granatrothen federartigen Nadeln von nicht bestimmbarer Form mit grünlichem Flächenschimmer. Die besten Lösungsmittel sind Essigäther, Aceton, Chloroform, Aldehyd, Aethyläther, Alkohol und Harzgeist, auch Benzol und Amyloxydhydrat; in Schwefelkohlenstoff ist es etwas löslich, unlöslich dagegen in sogenanntem Petroleumäther. Von Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. wird es schon bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur unzersetzt zu einer bräunlich gelben Flüssigkeit gelöst, aus der es sich, durch eine grössere Menge Wasser gänzlich unverändert, in prachtvoll roth gefärbten flockigen Massen wieder ausscheidet. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. löst es bei mittlerer Temperatur ebenfalls unzersetzt; durch salpetersaures Quecksilberoxyd dagegen verwandelt es sich bei mittlerer Temperatur in ein tief violet gefärbtes Pulver, welches in Aether und Alkohol mit gleicher Farbe löslich ist, von Kali- oder Natronlösung wird es nicht afficirt.

Wenn die oben erwähnte smaragdgrüne Flüssigkeit nicht erhitzt, sondern mit einem Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure versetzt wird, so entsteht ein flockiger, bräunlich rother Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und in Alkohol gelöst, nach dem Abdestilliren des letzteren einen bräunlichen Farbstoff hinterlässt, welcher mit Essigsäure oder Alkohol eine tief purpurroth gefärbte Lösung giebt. (*Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a/M. f. 1868—69. (Mai 1870); Pol. Journ. CXCVII, 280.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Fabrikation des Krappextractes; von Alf. Rieu. (Französisches Patent vom 24. Febr. 1870.) Gemahlener Krapp wird mit kaltem Wasser gewaschen, um Pectin und Zuckerstoffe fortzunehmen, dann getrocknet und dann in einen Korb von Metallleinwand gebracht, welcher innerhalb eines geschlossenen Dampfapparates (der durch Dampf von mindestens 5 Atmosphären Spannung erhitzt werden kann) an einer verticalen Welle hängt. Der Apparat wird dann ganz oder zum Theil mit reinem oder mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gefüllt und dann erhitzt bis der Dampf 4—5 Atmosphären Spannung erzeugt. Während dessen wird die verticale Welle gedreht. Nach 15—20 Minuten lässt man die Flüssigkeit ab, welche mit dem im Krappe enthaltenen löslichen Farbstoffe gesättigt ist Die Flüssigkeit wird in Kufen aufgefangen, in denen sie erkaltet. Hier setzt sie den Farbstoff ab. Inzwischen hat man den Apparat mit reinem oder angesäuertem Wasser gefüllt, um den Krapp noch vollständig zu extrahiren. Auch die neu gewonnene Flüssigkeit lässt man erkalten. So fährt man bis zur vollständigen Erschöpfung des Krapppulvers fort, entfernt dasselbe und bringt neues Pulver hinein, mit welchem man in derselben Weise verfährt. Die erkaltende Flüssigkeit lässt orangerothe Flocken fallen, welche man auf einem Filter sammelt und trocknet. Diese bilden einen Farbstoff von ausgezeichneter Farbe, obgleich er weder reines Alizarin noch reines Purpurin darstellt. Man kann sich auch der Mutterlaugen, aus welchen die Farbstoffflocken herausgefallen sind, an Stelle des reinen Wassers bedienen, das man sonst zum Füllen des Apparates in Anwendung bringt. Auf diese Weise spart man diejenige Menge Farbstoff, welche das reine Wasser in kaltem Zustande festhalten würde. — Wie man sieht, beruht dieses Verfahren im Wesentlichen auf der Eigenschaft, von reinem oder ein wenig angesäuertem oder mit Alaun versetztem Wasser die in dem Krapp enthaltenen Farbstoffe aufzulösen, wenn man dasselbe bei einem Drucke von wenigstens 4—5 Atmosphären erhitzt. Dies erinnert an das Experiment, welches Schützenberger in Mühlhausen im Jahre 1863 ausgeführt. Derselbe besass einen aussergewöhnlich starken Gussstahlcylinder, welcher einen sehr bedeutenden Druck aushalten konnte. In diesem konnte Schützenberger das Purpurin und Alizarin in reinem Wasser zur Krystallisation bringen. *(Musterzeitung. XIX. 232.)*

Magnesium als kräftiges Reductionsmittel, von Prof. Dr. Böttger. Das im Handel vorkommende pulverförmige Magnesium wirkt begreiflicher Weise kräftig reducirend. Eine Auflösung von Platinchlorid z. B. wird dadurch schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich zerlegt und unter stürmischer Entwickelung von Wasserstoffgas feinstes Platinschwarz abgeschieden. Aus einer Chlorgoldlösung wird reines Gold in Pulverform und selbst das so stark elektropositive Zink aus seiner Chlorverbindung in fein vertheiltem Zustande getrennt. *(Jahresb. d. phys. Ver. zu Frankfurt a/M. 1868—69. (Mai 1870)*; *Polyt. Journ. CXCVII. 289.)*

Technische Notizen.

Masse zum Tränken von Packleinwand zu Wagendecken etc. Man lässt 1 Kilogr. Schmierseife in heissem Wasser zergehen und setzt eine Lösung von Eisenvitriol in warmem Wasser hinzu; dadurch entsteht eine Eisenseife, welche sich absetzt. Diese wird ausgewaschen, getrocknet und in $1^1/_2$ Kilogr. Leinöl aufgelöst, in welchem man vorher 100 Gr. Kautschuck gelöst hat. So bereitete Leinwand hat den Vorzug, nicht zu brechen, wie solche, die man mit Theer angestrichen hat. *(Monit. de la Teint. durch Musterz. XIX. 146.)*

Zur Nachweisung von Wasser in Aether wird phenylsaures Kali empfohlen, welches in reinem Aether unlöslich ist, sich aber in wasserhaltigem theilweise löst und demselben eine braunrothe Färbung ertheilt. Man soll auf diese Weise noch 0,25 p. c. Wasser nachweisen können. *(Journ. Chim. medic. [5] VI. 329.)*

Die Verfälschung von Fruchtsyrupen mit Stärkezucker erkennt man nach Hardy durch eine Schwefelsäureprobe, da der letztere infolge seiner Darstellung immer noch wahrnehmbare Mengen von Schwefelsäure zurückhält. *(Journ. Chim. medic. [5] VI. 330.)*

Ueber Kälteerzeugung durch Compression und Expansion der Luft. Dieses Prinzip, welches schon vielen älteren Maschinen, neuerlich wieder der von Windhaus construirten zu Grunde liegt, erklärt Berginspector H. Bruhn in Stassfurt insofern als unpraktisch, als die Wärmemenge, welche solcherweise durch mechanische Arbeit entzogen werden kann, in einem höchst ungünstigem Verhältnisse zum Kraftverbrauche steht. Durch theoretische Betrachtung ergiebt sich nämlich, dass man mit einer solchen Maschine mit einer Pferdekraft in 10 Stunden wohl nicht mehr als 60—70 Pf. Eis produciren dürfte. *(Polyt. Journ. CXCVII. 20.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 36. **Chemisches Central-Blatt.** 7. September 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Alph. Valson, Die Molecularwirkungen gegründet auf die Theorie der Capillarwirkung. *(Ann. chim. phys. [4] XX. 361; vergl. C.-Bl. 1870. 1. 354.)* — ***West,** Die Volume der chemischen Aequivalente. *(Bull. soc. ch. [2] XIV. 27.)* — ***H. Ste-Claire Deville,** Bemerkungen zu THOMSEN's Kritik der calorimetrischen Methoden von FAVRE und SILBERMANN, C.-Bl. 1870. 17. *(Bull. soc. ch. [2] XIV. 5.)* — **E. Luck** bestätigt die Angabe von BREWSTER, dass das *Spectrum der dampfförmigen salpetrigen Säure* genau dieselben Absorptionslinien zeigt, wie das der *Untersalpetersäure;* Vf. zählte im Lampenlichte 21—26 Linien. Diese Erscheinung erklärt sich entweder so, dass die Untersalpetersäure in NO_3 und NO_5 zerfällt und ihr Spectrum das der salpetrigen Säure ist, oder, was wahrscheinlicher, dass die salpetrige Säure bei der Verwandlung in Dampf NO_4 und NO_2 giebt und das scheinbar gleiche Spectrum jener beiden Gase eigentlich nur das der Untersalpetersäure ist, womit übereinstimmt, dass der Dampf der salpetrigen Säure braun ist. *(Ztschr. anal. Ch. VIII. 402.)* — Im *Spectrum des Mangansuperchloriddampfes* beobachtete **Luck** je 2 Doppellinien bei 66 und 67, sowie bei 68 und 69, und breitere Streifen zwischen 73—75, 76—77, 79—80, 82—84, wobei der Scalentheil 50 = Na, 98 = Srδ. *(a. a. O. 405.)* — **J. C. A. Oudemans** legt der leuchtenden Corona der Sonne und den von ihr ausgehenden Strahlen dieselbe Ursache zu Grunde, wie dem Zodiacallichte. *(L'Inst. XXXVIII. 246.)* — **Morin,** Die erste Sitzung der internationalen Meter-Commission in Paris am 8. u. 13. August 1870 *(C. r. LXXI. 381.)*

E. Reboul, Die Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Bromäthylen und Brompropylen. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 29; C.-Bl. 1870. 306.)* — **H. Gal** und **J. Gay-Lussac,** Einige Homologe der Wein- u. Aepfelsäure. *(Bull. soc. ch. [2] XIV. 7; C.-Bl. 1870. 401.)* — **L. Henry,** Ueber Glycerinverbindungen. *(Ann. chim. phys. [4] XX. 341; C.-Bl. 1870. 242.)* — **Berthelot,** Ueber das Trichlorhydrin und seine Isomeren. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 105; C.-Bl. 1870. 259.)* — **L. Carius,** Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 35; C.-Bl. 1870. 338.)* — **H. Hlasiwetz** und **J. Habermann,** Zur Kenntniss einiger Zuckerarten. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 120; C.-Bl. 1870. 147. 422.)* — **F. Beilstein** und **A. Kuhlberg,** Die isomeren Formen des Nitrotoluols. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 1; C.-Bl. 1869. 785 und 824, 1870. 179.)* — **Ad. Wurtz,** Ueber das feste Kresol. *(Bull. soc. ch. [2] XIV. 6; C.-Bl. 1870. 371.)* — **H. Limpricht** u. **H. Schwanert,** Ueber das Toluylenoxyd oder Desoxybenzoin $C_{14}H_{12}O$. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 59; C.-Bl. 1870. 338.)* — **A. Jena,** Ueber die Benzilsäure oder Diphenylglykolsäure. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 77; C.-Bl. 1870. 339.)* — ***A. Jena** und **H. Limpricht,** Ueber das

Benzoïn. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 89.)* — **A. Jena** giebt eine Notiz über das *Dibenzoyl.* Olewinsky sowie Lippmann liessen auf Bittermandelöl Natrium einwirken, in der Hoffnung, C_7H_5O,Na zu erhalten, und behandelten das Product mit Chlorbenzoyl, wobei das dem Benzil isomere Dibenzoyl $\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix}$ hätte entstehen können. Aber das Bittermandelöl entwickelt mit Natrium keinen Wasserstoff (Gerhardt, Church), und die Bildung einer Verbindung C_7H_5O,Na ist daher noch ungewiss. Brigel *(C.-Bl. 1865. 701)* dagegen erhielt bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Chlorbenzoyl in wasserfreiem Aether glasglänzende, bei 146° schmelzende Prismen $C_{14}H_{10}O_2$. Bei Wiederholung dieses Versuches erhielt Vf. kein Dibenzoyl, auch nicht, als er eine Lösung von Chlorbenzoyl in wasserfreiem Benzol anwandte; in allen Versuchen entstanden braune Harze oder Oele, aus welchen weder durch verschiedene Lösungsmittel noch durch Destillation eine andere krystallinische Verbindung als Benzoësäure abgeschieden werden konnte. Diese Versuche lehren, dass die Darstellung des Dibenzoyls noch mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 104.)* — **R. Fittig** und **J. Remsen** haben zwei *Homologe des Naphtalins* dargestellt. *Methylnaphtalin*, $C_{10}H_7.CH_3$, bildete sich durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von reinem Monobromnaphtalin (Siedep. 275—280°) u. Jodmethyl; die Reaction begann erst nach mehreren Tagen, war aber dann nach wenig Stunden beendigt. Nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade wurde der Rückstand so lange und so stark erhitzt, bis nichts mehr überging, wobei sehr viel Naphtalin u. nur eine geringe Menge einer flüssigen Verbindung destillirten, die durch sehr oft wiederholte Fractionirung getrennt wurden. Das Methylnaphtalin (gef. 93,34 p. c. C u. 7,78H, 91,89 C u. 7,07 H, 91,82 C u. 7,75 H; ber. 92,96 C u. 7,04 H) ist farblos, wasserhell, etwas dickflüssig, von schwachem aromatischen Geruche, löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und in Aether, siedet constant bei 231—232°, hat bei 11,5° die Dichte 1,0287 und ist bei —18° noch vollständig flüssig *(vergl. C-Bl. 1869. 1030)*; auch naphtalinhaltiges Methylnaphtalin scheidet bei dieser niederen Temperatur Krystalle ab. Es löst sich leicht in dem gleichen Volumen schwach rauchender Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur und bildet eine Sulphosäure, deren Bariumsalz sich ziemlich schwer in kaltem Wasser löst, nicht viel leichter in heissem und höchstens undeutlich krystallisirt. Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei $(C_{11}H_9SO_3)_2$ Ba (gef. 23,42, ber. 23,66 p. c. Ba). Andere Salze dieser Säure konnten gleichfalls nicht gut krystallisirt erhalten werden. Rauchende Salpetersäure, ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, sowie Brom wirken sehr energisch auf das Methylnaphtalin ein, die Substitutionsproducte sind aber grösstentheils dickflüssig oder halbfest und gummiartig. Durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure wird das Methylnaphtalin vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt; wahrscheinlich entsteht zuerst Phtalsäure, welche von der Chromsäuremischung ausserordentlich leicht und bevor noch die Flüssigkeit ins Sieden kommt, zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird. Diese Unbeständigkeit des Naphtalinkerns kann als ein sehr charakteristischer Unterschied der Naphtalinderivate von den Benzolderivaten angesehen werden. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure (von 1,4 Dichte mit 2—6 Vol. Wasser) wird das Methylnaphtalin zuerst nitrirt und das entstandene schwere rothbraune Oel darauf oxydirt, wahrscheinlich zu einem Gemenge verschiedener Nitrosäuren, die aber weder durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol, noch durch Darstellung der schlecht krystallisirenden Calcium- und Bariumsalze, noch durch Sublimiren von constantem Schmelzpunkte erhalten werden konnten; die ursprünglich fast farblose, undeutlich krystallinische Säure gab beim Sublimiren sehr schöne glänzende gelbe Nadeln. — *Aethylnaphtalin*, $C_{10}H_7.C_2H_5$, wurde in derselben Weise dargestellt *(vergl. C.-Bl. 1869. 1029)*; es gleicht äusserlich dem Methylnaphtalin. Siedep. 251—252°, bei —14° noch flüssig, Dichte bei 10° 1,0184 (gef. 91,88 p. c. C und 8,20 H, 91,60 C und 8,20 H, 92,30 C u. 8,60 H; ber. 92,31 C und 7,69 H). Das äthylnaphtalinsulphosaure Barium $(C_{12}H_{11}SO_3)_2$Ba ist amorph oder fast amorph *(gef. 22,59,* ber. 22,57 p. c. Ba; das Kupfersalz $(C_{12}H_{11}SO_3)_2Cu + 2H_2O$ ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt in kleinen hübschen hellgrünen Blättchen, die bei 100° unter Verlust des Krystallwassers tiefbraun, an feuchter Luft aber wieder grün werden (gef. 11,09 p. c. Cu und 6,47 H_2O; ber. 11,12 Cu und 6,32 H_2O). Gegen rauchende Salpetersäure, Brom, Chromsäuremischung und verdünnte Salpetersäure verhält sich das Aethylnaphtalin wie das Methylnaphtalin; bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es allem Anscheine nach sogar dasselbe Endproduct, wie das Methylnaphtalin. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 112.)*

P. Schützenberger, Ueber eine neue Säure des Schwefels. *(Ann. chim. phys. [4] 351; C.-Bl. 1870. 26.)* — **M. Schaffner** verwendet zur *Darstellung von unterschwefligsaurem Natron aus Sodarückständen* die Lauge, welche zur Darstellung von Schwefel aus denselben Materiale dienen. *(C.-Bl. 1869. 492).* Dieselbe wird unter Erwärmen mit Glaubersalz versetzt, wobei sich Gyps und unterschwefligsaures Natron bildet und zur Krystallisation auf 43° B eingedampft. Um die Menge des zur Zersetzung nöthigen Glaubersalzes zu finden, versetzt man eine abgemessene Menge der Lauge mit überschüssiger Sodalösung

von bekanntem Gehalte, filtrirt und titrirt die überschüssige Soda zurück. Die zum Fällen verbrauchte Menge Soda wird dann auf Glaubersalz umgerechnet. *(Polyt. C.-Bl. 1870. 1017.)* — **S. E. Phillips**, Betrachtungen über die Constitution der Platin-Ammon-Verbindungen. *(Ch. News XXII. 49.)* — **P. Schützenberger**, Neue Platinverbindungen. *(Bull. soc. ch. [2] XIV. 17; C.-Bl. 1870. 387.)* — **J. Fritzsche**, Ueber einen eigenthümlichen Molecular-Zustand des Zinns (beim Gefrieren). *(Mém. St.-Pétersbourg [7] XV. No. 5.)* — **N. v. Kokscharow**, Krystallographisches über den Olivin aus dem Pallas-Eisen. *(Mém. St.-Pétersb. [7] XV. No. 6.)* — **Delanoüe**, Ueber die Rolle der gasförmigen Körper bei den vulkanischen Erscheinungen. *(L'Inst. XXXVIII. 253.)*

P. Wagner stellte *Vegetations-Versuche mit Kreatin* an. Es wurde Mais in einer Nährsalzlösung gezogen, der als stickstoffhaltige Substanz nur Kreatin zugesetzt war; die Pflanze entwickelte sich bis zur Fruchtreife; aus dem Kraute konnten kleine Mengen Krystalle gewonnen werden, welche die Form des Kreatins besassen. *(Landw. Versuchs-Stat. XIII. 67.)* — *Vegetationsversuche mit Mangansalzen*, welche **P. Wagner** anstellte, ergaben in Uebereinstimmung mit Birner und Lucanus, dass das phosphorsaure Manganoxydul und phosphorsaure Manganoxyd nicht im Stande ist, das phosphorsaure Eisenoxyd zu ersetzen. *(a. a. O. 72.)* — **O. Silvestri** hat in den Früchten von Cyphomandra betacca, einer in Mexiko einheimischen Solanee (tomate de la paz) 1—1,5 p. c. reine *Citronensäure* nachgewiesen; da auch die Kartoffeln Citronensäure enthalten (Bertagnini), so ist sie vielleicht ein Bestandtheil aller Solaneen. *(J. chim. méd. [5] VI. 382.)* — ***J. Stenhouse**, Ueber einige Flechten. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 50.)* — ***C. Voit**, Ueber die Entwickelung der Lehre von der Quelle der Muskelkraft und einiger Theile der Ernährung seit 25 Jahren. *(Ztschr. Biol. VI. 305.)* — ***E. A. Parkes** u. **Count Cyprian Wollowicz**, Untersuchungen über die Wirkung des Alkohols auf den menschlichen Körper. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 362.)* — **Ch. Cameron** hat *die Milch eines Schweines* analysirt, das seit 6 Tagen geworfen hatte u. genügendes, aber nicht zu reichliches Futter (verdorbene Kartoffeln, Wurzeln, wenig Körner) hatte. Eine abgewogene Menge Milch wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Quarz zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Aether ausgezogen und von ihm darauf der Stickstoff bestimmt (daraus das Caseïn berechnet); der Milchzucker wurde durch die Differenz und mit Fehling'scher Flüssigkeit bestimmt. Die Milch war weiss, ohne bläulichen Schimmer, sehr wohlschmeckend, von schwach alkalischer Reaction. Dichte 1,041. Sie enthielt 81,80 p. c. Wasser, 6,0 Fett, 5,30 Caseïn (und andere stickstoffhaltige Substanzen), 6,07 Milchzucker, 0,83 Mineralsubstanz. *(J. chim. méd. [5] VI. 381.)* — **A. Scheurer-Kestner**, Wirkung der Salzsäure auf das Osseïn. Neue Untersuchungen über die Bestimmung des Osseïns in fossilen Knochen. *(Bull. soc. chim. [2] XIV. 11; C.-Bl. 1870. 404.)* — **A. Müntz**, Ueber die Zusammensetzung der Haut, die Veränderungen, welche sie beim Gerben erleidet und die Gährung in den Lohgruben. *(Ann. chim. phys. [4] XX. 309; C.-Bl. 1870. 51.)* — Verhandlungen der VI. Wanderversammlung deutscher Agriculturchemiker, Physiologen und Vorstände der Versuchs-Stationen zu Halle a. S. *(Landw. Versuchs-Stat. XIII. 1.)* — **R. Neumann**, Ueber die Erdclosets. *(Deutsche Bauzeitung 1860 No. 27; Polyt. C.-Bl. 1869. 1008.)*

A. de Vial, Berg- und Hüttenm. Notizen aus Mexiko (Fortsetzung). *(B.- u. Hüttenm. Z. XXIX. 280 u. 289.)* — **Gruner**, Untersuchung des Heaton'schen Processes (Schluss). *(B.- u. Hüttenm. Z. XXIX. 281 u. 287.)* — **Wedding** und **Bräuning**, Der Fortschritt der Werkbleientsilberung durch Zink auf den fiscalischen Silberhütten Preussens. *(Oesterr. Z. für B.- u. Hüttenw. XVIII. 252.)* — **Alb. Reichenecker**, Aufbereitung der geschwefelten Golderze (Fortsetzung). *(Berg- u. Hüttenm. Z. XXIX. 291.)* — **A. Riche** und **P. Champion**, Fabrication der Tamtams oder Gongs und der Cymbale. *(Bull. soc. ch. [2] XIV. 16; C.-Bl. 1870. 118.)* — **P. Schützenberger**, Die Anwendung des Krappextractes im Zeugdrucke. *(Musterzeitung XIX. 238.)* — ***P. Schützenberger**, Unterscheidung der Krappfarbestoffe. *(Musterzeitung XIX. 228.)* — ***W. Stein**, Ein Beitrag zur chemischen Erkennung der Farben auf Garnen und Geweben. *(Polyt. C.-Bl. 1870. 1023.)* — **Schwind**, Die Zeiterforderniss der Kochsalzlösung. *(Oesterr. Z. f. B.- u. Hüttenw. XVIII. 241.)* — **K. Rost**, Ueber Kitte. Zusammensetzung, Beschreibung und Benutzung verschiedener Arten. *(Fortschritt XXI. 277.)*

Ueber die Zusammensetzung des Turmalins,

von

C. Rammelsberg. *

Auf Grund einer sehr grossen Zahl von Analysen verschiedener Turmaline ist der Verf. zu folgenden Hauptresultaten gelangt:

Turmalin heisst gleichwie Feldspath, Glimmer, Granat, Augit, eine Gruppe isomorpher Mineralien; die einzelnen Glieder dieser Gruppe sind aber wie gewöhnlich nicht die Grundverbindungen selbst, sondern isomorphe Mischungen derselben. Die Turmaline enthalten nämlich:

a) *einwerthige Elemente:* R' = H, K, Na, Li, Fl; b) *zweiwerthige Elemente:* R'' = Mg, Ca, Mn, Fe, O; c) das *vierwerthige Element* Si und d) die *drei- u. sechswerthigen* B und Al. Die stöchiometrische Berechnung solcher Mischungen ermittelt zunächst das Atomverhältniss dieser vier Gruppen, sodann dasjenige der einzelnen Elemente unter sich. Sie führt so zu der allgemeinen und sodann zur speciellen Formel. Das Atomverhältniss Al : Si ist entweder = 1 : 2 oder = 2 : 3; das von B : Al entweder = 1 : 1 oder = 2 : 3; die Turmalingruppe enthält also zwei Abtheilungen: *I. Abth.* B : Al : S = 1 : 1 : 2. *II. Abth.* B : Al : S = 4 : 6 : 9.

Die Glieder beider Abtheilungen enthalten immer ein- und zweiwerthige Elemente; nur treten in der II. Abtheilung die letzteren sehr zurück, verschwinden öfter beinahe. Die Glieder der beiden Abtheilungen bestehen aus einer Vereinigung zweier Moleküle, nämlich:

I. Abtheilung.	*II. Abtheilung.*
$R'_3AlBSi_2O_{10}$ und	$R'_6Al_6B_4Si_9O_{45}$ u.
$R''_3Al_2B_2Si_4O_{20}$	$R''_3Al_6B_4Si_9O_{45}$.

Diese Formeln drücken ein und dieselbe Sättigungsstufe eines Silicates aus, nämlich:

$$R'_6SiO_5, \quad R''_3SiO_5, \quad AlSiO_5 \text{ und } B_2SiO_5.$$

Alle Turmaline sind *Drittelsilicate* und ihre Unterschiede beruhen in den verschiedenen Aequivalentverhältnissen der übrigen Bestandtheile insofern

$$R'_6 = R''_3 = Al^{VI} = B'''_2.$$

Isomorphe Mischungen sind molecculare Mischungen, wenn ihre Krystalle aus einer gemeinsamen Lösung sich abgeschieden haben. Von dieser Art ist jeder einzelne T., wenn aber ein fertiger Krystall in der Lösung einer isomorphen Verbindung sich vergrössert, so besteht er schliesslich aus materiell verschiedenen Theilen (Kern und Hülle, oberem und unterem Theil). Auch dieser Fall ist beim T. nicht selten.

Des Verf's. Behauptung, dass alle T. Drittelsilicate seien, d. h. die Moleküle R'_6SiO_5 — R''_3SiO_5 — $R^{VI}SiO_5$ in sich schliessen, ist das Resultat einer sehr grossen Zahl von Analysen, wie sie selten zur Begründung einer Formel zur Verfügung stehen möchte. Bei dieser Gelegenheit ist, wie schon bei den Glimmern, das chemisch gebundene Wasser als ein Vertreter der übrigen R'_2O anzuerkennen und wollte man von ihm absehen, so würde eine ganze Reihe verschiedener, höchst complicirter und darum unwahrscheinlicher Formeln aufzustellen sein, gerade wie früher hier und beim Glimmer. — Es ist vorzugsweise die Rolle, welche das B in den T. spielt, hier in Erwägung zu ziehen. Bei Gelegenheit der früheren mangelhaften Versuche, die Constitution der T. zu ermitteln, war die Frage zu entscheiden: ist die Borsäure dem elektronegativen Bestandtheile, der Kieselsäure, oder den elektropositiven Oxyden, insbesondere der Thonerde, hinzuzurechnen? So lange es sich nur um die empirische Formel handelt, ist die Frage ohne Gewicht; den 2 B sind äqui-

---

* In dieser Abhandlung gelten die neueren Atomgewichte; Al = ein Doppelatom Al.

valent Al, ebensowohl wie 3 R″ oder 6 R′. Hält man aber an der Vorstellung fest, dass ein normales Oxydsalz eine Atomgruppe ist, in welcher ein oder mehrere Sauerstoffatome, einerseits Metallatome, andererseits ein Säureradical, und zwar beide mit einer gleichen Zahl von Verwandtschaftseinheiten binden, ein normales Silicat, also:

$$R'_2 \equiv O''_2 \equiv (SiO)'' = R'' \equiv O''_2 \equiv (SiO)'' = R^{VI} \equiv O''_6 \equiv (SiO)''_3$$

ist, ein Drittelsilicat aber ein Complex

$$\left\{\begin{matrix} R'_2SiO_3 \\ 2R'_2O \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} R''SiO_3 \\ 2R''O \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} R^{VI}Si_3O_9 \\ 2R^{VI}O_3 \end{matrix}\right. ,$$

so ist das Bor entweder in Form eines Säureradicales vorhanden, oder es hat die Functionen eines R. Wäre Ersteres der Fall, so müssten B und Si vertreten sein. Obgleich nun physikalische und chemische Eigenschaften das B dem Si und Sn nahe stellen, so sprechen doch die Gas-Vol.-Gew. seines Chlorids und Fluorids gegen die Annahme, es sei vierwerthig. Sind aber 2 B sechswerthig, so wären 4 B = 3 Si. Fände dies beim T. statt, so ginge die Einheit seiner Constitution verloren. Beide Abtheilungen erhielten verschiedene und zwar complicirte, und darum nicht wahrscheinliche Ausdrücke. (Einer früheren Ausdrucksweise gemäss würde das Borosilicat beider Abtheilungen die Sauerstoffverhältnisse 9 : 11 und 7 : 8 haben). Jene Einheit ist aber vorhanden, wenn die Turmaline reine Silicate sind, wenn also das Bor dem Aluminium an die Seite gestellt wird. (B = Al).

Die Classe der Drittelsilicate, in welche nun die Turmalingruppe zu setzen ist, enthielt bis jetzt nur zwei Gruppen: die des Andalusits und des Euklases (vergl. Rammelsberg, über die chemische Constitution der Silicate; *Z. d. deutsch. geol. Ges. XXI.*). Die erste, deren Glieder theils amorphe zweigliedrige, theils isomere eingliedrige Verbindungen sind, hat blos das Silicat $AlSiO_5$ (Andalusit, Topas, Cyanit), die zweite aber (zwei- und eingliedrig) ist viel mannigfaltiger; denn sie schliesst den Euklas mit H, Be und Al und den Datolith ein, und im letzteren erscheint neben H und Ca das Bor, so dass die Turmalingruppe sich hier naturgemäss anreiht.

Die I. Abtheilung der T. ist die umfangreichste; zu ihr gehören die gelben, braunen und (scheinbar) schwarzen T. Innerhalb derselben herrscht nun eine weitere Verschiedenheit, insofern man es hier immer mit isomorphen Mischungen der beiden Moleküle R'_3Al, BSi_2O_{10} und $R''_3Al_2B_2Si_4O_{20}$ zu thun hat. Diese vereinigen sich, so weit des Vf's. Erfahrung reicht, entweder in dem Verhältnisse 1 : 1 oder 5 : 2, und das erste einfachste ist auch das häufigste. (Die unten in der gegebenen Tabelle verzeichneten T. No. 1—21.). Hierdurch entstehen zwei Reihen:

Erste Reihe. *Zweite Reihe.*

$$\left\{\begin{matrix} R'_3AlBSi_2O_{10} \\ R''_3Al_2B_2Si_4O_{20} \end{matrix}\right\} = R'R''AlBSi_2O_{10} . \quad \left\{\begin{matrix} 5\,R'_3AlBSi_2O_{10} \\ 2\,R''_3Al_2B_2Si_4O_{20} \end{matrix}\right\} = R'_5R''_2Al_3B_3Si_6O_{30}.$$

In der ersten Reihe ist also R′ : R″ : Al = 1 : 1 : 1. Die zweiwerthigen Metalle R″ sind Mg, Fe (Ca, Mn) und entweder sind die einzelnen Glieder fast eisenfrei (gelbe, hellbraune T. [Gouverneur, Windischkappel]) oder sehr eisenreich, magnesiaarm (schwarze T. [Bovey-Tracy, Andreasberg, Alabaschka etc.]), oder beide Metalle sind in grösserer Menge vorhanden (viele dunkelbraune und scheinbar schwarze T.). Die Alkalimetalle (Na K), der Wasserstoff und die zweiwerthigen Metalle (Mg, Fe etc.) stehen wiederum in veränderlichen Verhältnissen zu einander. So finden sich häufig: $(H_3R')R''_4$, $(H_4R')R''_5$, $(H_5R')R''_6$.

In der zweiten der oben erwähnten Reihen, in der die beiden Moleküle in dem Verhältnisse 5 : 2 stehen, ist R′ : R″ : Al = 5 : 2 : 3. Es sind durchgängig magnesiaarme Eisen-Turmaline (Saar, Sarapulsk, Goshen und ein Elbaer [s. u. No. 22—26]). Auch bei ihnen trifft das wechselnde Verhältniss der R′ (H, K, Na), sowie der R′ (Fe, Mg, Mn), zu.

Die II. Abtheilung der T., bei welcher B : Al : Si = 4 : 6 : 9 sind, umfasst die farblosen oder schwach (grünlich oder röthlich) gefärbten, und die intensiv rothen T., welche man wegen ihrer Farbe und Durchsichtigkeit früher wohl „*edle Turmaline*" nannte. Auch sie sind, soweit die Erfahrungen reichen, stets Mischungen der beiden oben angeführten Moleküle und unter den R′ ist Li in bestimmbaren Mengen zu finden, während die R″ aus Mn und Mg bestehen, denen sich nur in einem Falle (blassgrüner T. von Elba) ein wenig Fe hinzu gesellt. Die farblosen, röthlichen u. rothen T. sind eisenfrei. Sie enthalten unter allen das Maximum von Fl (bis 1,2 p. c.) und auch von Aluminium. Aber die R′ treten in dieser Abtheilung sehr zurück und vielleicht existirt in den vollkommen farblosen Krystallen die Verbindung $R'_6Al_6B_4Si_9$ in reinem Zustande (ein reiner Alkaliturmalin); denn die zum Theil schwach röthlich gefärbten von Elba enthalten nur 8 p. c. Mn u. Mg, oder 1 At. derselben gegen 10 At. (Na, K, Li). Ueberhaupt herrscht hier das Atomverhältniss:

		Elba, grünlich	Schaitansk	Paris, Rozena	Elba, röthlich
R″ : (HR′)	=	1 : 4	1 : 4	1 : 16	1 : 22
R : H	=	1 : 1	1 : 3	2 : 3	1 : 1.

Wir stellen die Resultate der Analysen in folgender Tabelle zusammen.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
H_2O	2,52	2,05	2,82	3,04	2,81	2,80	2,82	2,61	2,43	2,75	1,81
K_2O	0,26	0,47	0,30	0,87	1,52	0,73	0,44	0,43	0,32	0,28	0,73
Na_2O	1,28	2,37	2,27	2,13		2,00	1,82	2,00	1,78	1,43	1,60
CaO	1,60	1,25	0,88	0,16	0,77	0,71	1,81	1,25	0,80	1,31	1,33
MgO	14,89	11,79	11,62	10,46	10,89	9,11	9,90	9,51	9,43	7,27	8,60
MnO	—	—	—	0,36	—	0,09	—	—	—	—	—
FeO	1,14	0,66	4,36	2,80	2,88	2,98	4,07	4,42	7,58	7,23	8,54
AlO_3	31,32	32,90	30,86	32,65	33,15	34,56	31,18	34,26	31,26	31,41	30,87
B_2O_3	8,11	11,15	9,14	9,52	9,86	8,57	8,95	7,82	9,29	10,32	9,02
SiO_2	38,85	38,09	37,75	38,51	38,33	38,45	39,01	37,70	37,11	38,00	37,50
	100	100,73	100	100	100,21	100	100	100	100	100	100

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
H_2O	1,64	2,29	1,72	2,11	2,48	1,45	1,74	2,34	1,11	1,54	1,26
K_2O	0,53	0,25	1,94	0,30	0,30	0,82	0,65	0,46	0,47	0,58	0,09
Na_2O	1,13	2,19		1,36	2,04	1,93	1,39	1,43	1,02	1,36	0,89
CaO	0,65	0,74	1,02	0,44	—	0,62	0,50	0,40	—	0,72	—
MgO	7,94	6,77	6,32	3,84	3,49	3,65	2,62	2,32	1,88	0,78	1,52
MnO	—	0,58	—	—	0,51	—	0,40	1,50	0,54	0,11	0,28
FeO	11,16	9,93	13,23	11,58	12,55	11,64	13,82	12,82	15,59	17,40	13,17
AlO_3	30,00	30,02	30,44	34,12	31,86	31,63	30,22	32,21	30,41	30,34	35,46
B_2O_3	9,73	9,03	9,04	9,82	9,70	11,02	10,72	10,27	12,79	11,11	11,64
SiO_2	37,22	38,20	36,29	36,43	37,07	37,34	36,25	36,25	36,19	36,06	36,11
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100,51

	23	24	15	25a	26	27	28	39	30	31	32
H_2O	1,81	2,21	1,90	2,00	2,60	2,49	2,00	2,57	2,41	2,23	2,31
K_2O	0,33	0,40	0,75	0,38	0,34	0,21	0,68	2,17	1,30	0,42	0,47
Na_2O	2,37	1,75	2,30	2,04	2,40	1,53	2,60	1,37	2,00	2,21	2,47
Si_2O	—	0,84	0,32	—	0,74	0,48	1,17	0,41	1,22	1,30	0,72
CaO	—	—	—	0,30	—	0,62	0,45	—	—	—	0,50
MgO	1,06	0,36	1,68	4,30	0,41	1,62	0,39	0,61	0,20	0,92	1,38
MnO	2,86	1,25	1,87	3,59	2,51	1,53	1,94	0,95	0,92	1,13	0,78
FeO	10,30	11,95	10,52	5,43	1,38	—	—	—	—	5,83	6,38
AlO_3	31,53	33,35	34,15	33,19	41,89	43,97	42,63	41,83	44,05	37,81	36,80
B_2O_3	11,62	10,65	9,37	10,53	9,99	9,29	9,975	8,93	9,52	10,09	9,73
SiO_2	38,30	36,22	37,14	38,24	37,74	38,26	38,19	41,16	38,85	38,06	40,09
	100	99,25	100	100	100	100	100,02	100	100,47	100	101,63

Diese Turmaline sind demnach Mischungen der beiden obigen Silicate im Verhältniss von 2:1, 5:1 und 11:1.

Hieran schliesst der Verf. eine Vergleichung der Constitution der Turmalingruppe mit der der wichtigsten anderen Silicatgruppen: Granat, Augit, Feldspath.

Die Zahlen bedeuten:

Nr. 1) Brauner T. von Gouverneur, Neu-York.
Nr. 2) „ „ „ Windischkappel.
Nr. 3) T. von Eibenstock.
Nr. 4) Schwarzer T. vom Zillerthal.
Nr. 5) T. von Orford.
Nr. 6) Schwarzer T. von Texas, Lancaster Co., Pennsylvanien.
Nr. 7) T. von Monroe.
Nr 8) Schwarzer T. von Godhaab, Grönland.
Nr. 9) Schwarzer T. von Havredal bei Krageröe.
Nr. 10) Braunschwarzer T. von Gotthardt.
Nr. 11) Schwarzer T. von Haddam, Connecticut.
Nr. 12) Schwarzer T. von Ramfossen bei Snarum (Norwegen).
Nr. 13) Schwarzer T. (Magnesia-Eisen-T.) Elba.
Nr. 14) Schwarzer T. von Unity, New-Hampshire.
Nr. 15) Schwarzer T. v. Krumman in Böhmen.
Nr. 16) Schwarzer T. von Dekalb, St. Lawrence Co., New-York.
Nr. 17) Schwarzer T. von Langenbielau.
Nr. 18) „ „ „ Bovey-Tracy in Devonshire.
Nr. 19) Schwarzer T. von Krumbach in Steiermark.
Nr. 20) Schwarzer T. von Alabaschka.
Nr. 21) „ „ „ Andreasberg.
Nr. 22) „ „ „ Saar.
Nr. 23) Blauer (blauschwarzer) T. von Sarapulsk bei Mursinsk.
Nr. 24) Blauer T. von Goshen, Massachusets.
Nr. 25) Schwarzer T. (Eisen-T.) von S. Pietro auf Elba.
Nr. 25a) Dunkler T. (Magnesia-Eisen-T.) von Elba.
Nr. 26) Grüner T. von Elba.
Nr. 27) Rother T. von Schaitansk.
Nr. 28) „ „ von Paris in Maine.
Nr. 29) „ „ Rozena.
Nr. 30) Farbloser (röthlicher) T. von Elba.
Nr. 31) Grüner T. aus Brasilien.
Nr. 32) „ „ von Chesterfield.

(*Poggend. Ann. CXXXIX. 379 u. 547.*)

Ueber einige Flechtensäuren,

von

J. Stenhouse.

1) *Usninsäure* aus *Usnea barbata*. — Die Flechte wurde mehremal hintereinander 30 Minuten lang mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium macerirt, ausgedrückt und dann die trübe Lösung mittels Salzsäure gefällt. Die so erhaltene rohe Säure wurde mit Kalkmilch und viel warmem Wasser (von 40°) gemischt, filtrirt und die klare citronenfarbene Lösung von usninsaurem Calcium mit Salzsäure angesäuert, wodurch sich die Säure in blassgelben Flocken abschied. Um sie zu reinigen, benutzte man ihre Eigenschaft, beim Kochen mit Kalk ein unlösliches Calciumsalz zu bilden. Die Säure wurde daher mit Wasser und überschüssigem gelöschten Kalke 20—30 Minuten lang gekocht, das entstandene Kalksalz gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen und schliesslich der Kalk durch einen schwachen Ueberschuss von Salzsäure entfernt. — Um grössere Mengen von Usninsäure zu reinigen, ist es besser, den blassgelben Usninsäureteig mit einer kleinen Menge Wasser zu kochen, allmälig Aetznatron zuzusetzen, bis fast die ganze Menge derselben gelöst ist, und die Flüssigkeit dann bei Seite zu setzen. Das usninsaure Natrium krystallisirt aus und wird von der überstehenden dunkel gefärbten Mutterlauge getrennt; nachdem es durch Auswaschen und Umkrystallisiren gereinigt ist, löst man es in viel heissem Weingeist, filtrirt und säuert die siedende Lösung stark mit Essigsäure an, dabei scheidet sich die Usninsäure in feinen Nadeln aus. Die Analyse ergab 62,53 Θ und 5,13 H; 62,79 Θ und 4,99 H; die Formel $\Theta_{18}H_{18}\Theta_7$ verlangt 62,43 Θ und 5,20 H (Hesse fand 62,80 Θ und 5,00 H).

Usninsaures Natrium, $C_{18}H_{17}NaO_7$, erhält man durch Zusetzen von 1 Th. reiner Usninsäure zu 20 Th. siedendem Wasser und Zufügen von hinreichend viel Aetznatron, um fast die ganze Menge der Säure zu lösen, Filtriren und Stehenlassen zur Krystallisation. Krystallisirt in blassgelben, seidenartig glänzenden Nadeln, nicht sehr löslich in kaltem Wasser, löslicher in Weingeist; wird leicht durch Kohlensäure zersetzt (gef. 6,18 u. 6,30 Na; ber. 6,25 Na). — *Usninsaures Calcium*. Usninsäure mit Weingeist befeuchtet, in einem Mörser mit Kalkmilch zusammengerieben und dann mit Wasser versetzt giebt eine citronenfarbene Lösung, in welcher usninsaures Calcium und Kalkhydrat enthalten ist. Diese Lösung wird beim Erhitzen trübe und scheidet nach längerem Kochen die ganze Menge der Usninsäure in Form einer unlöslichen Calciumverbindung aus, welche kleine tief gelbe rhomboidale Krystalle bildet. Die Analyse ergab wechselnde Zahlen. Das Salz wird durch Kohlensäure zersetzt. — *Usninsaures Aethyl* konnte nicht durch Behandlung von usinsaurem Silber mit Jodäthyl erhalten werden.

2) *Evernsäure* aus *Evernia prunastri*. Diese Flechte enthält Evernsäure und Usninsäure, welche man beide durch Maceriren mit Kalkmilch auszieht; die filtrirte Lösung wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag gesammelt und getrocknet. Um die Evernsäure aus dem Gemische auszuziehen, schüttelt man etwa 5 Minuten lang mit 4 Th. siedendem Alkohol und filtrirt; der Rückstand wird dann noch zwei- oder dreimal mit derselben Menge Alkohol behandelt und die so in Lösung gegangene Evernsäure durch Zusatz eines gleichen Volumens Wassers ausgeschieden. Die Usninsäure bleibt, weil in heissem Alkohol schwer löslich, meist im Rückstande. Die rohe Evernsäure wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus starkem Weingeist gereinigt. Sie besteht dann aus Aggregaten kleiner Nadeln, die bei 164° schmelzen. Zersetzt Lösungen von zweifach kohlensaurem Natrium nicht in der Kälte und ihr Calciumsalz wird durch Kohlensäure zersetzt. Die Angabe von Watts, dass Evernsäure durch Einwirkung von Kali- oder Barythydrat in Orsellin- und Everninsäure gespalten wird, ist nicht richtig, denn es wird, wie der Verf. auch schon früher angegeben, hierbei nur Everninsäure erhalten.

Tetrabromevernsäure, $C_{17}H_{12}Br_4O_7$, erhält man durch Behandlung von vollkommen trockner und fein gepulverter Evernsäure mit einem geringen Ueberschusse von wasserfreiem Brom, Auswaschen mit Schwefelkohlensfoff und zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol (gef. 31,64 C, 2,03 H, 49,44 Br; ber. 31,48 C, 1,86 H, 49,48 Br). Ziemlich löslich in heissem Alkohol, daraus beim Erkalten in kleinen, farblosen Prismen auskrystallisirend, unlöslich in Wasser und in Schwefelkohlenstoff; wenig löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Aether, bei 161° schmelzend.

Usninsäure aus *Evernia prunastri*. — Die bei der Präparation der vorigen ungelöst gebliebene Usninsäure wird durch Kochen mit Kalk nach dem oben beschriebenen Verfahren vollständig gereinigt. Die Evernsäure und andere Verunreinigungen werden dadurch zersetzt und die Usninsäure bleibt in der Form ihres unlöslichen Calciumsalzes. Die gereinigte Säure schmolz bei 202° C und ergab 62,63 C und 5,11 H, hat also dieselbe Zusammensetzung wie die Säure aus Usnea barbata, stimmt überhaupt mit dieser in allen Punkten überein.

Cladoninsäure aus *Cladonia rangiferina*. — Die aus dieser Flechte erhaltene Säure, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Usninsäure hat, wurde früher vom Verf. als mit dieser identisch erkannt; doch zeigte Hesse, dass sie einen abweichenden Schmelzpunkt (175° statt 203°) besitzt und nannte sie deshalb *β-Usninsäure*. Ferner hat der Verf. früher durch trockene Destillation eines Gemisches der Säuren aus *Cladonia rangiferina* und verschiedenen Arten von *Usnea β-Orcin* erhalten. Allein in der letzten Zeit hat er gefunden, dass die gewöhnliche bei 203° schmelzende Usninsäure aus *Evernia prunastri*, *Ramalina calicaris* und den verschiedenen Usneaarten bei der Destillation keine Spur β-Orcinsäure giebt, während die obige, bei 175° schmelzende Säure aus Cladonia (die β-Usninsäure Hesse's) bei gleicher Behandlung β-Orcinsäure giebt, und sich somit bezüglich ihres Schmelzpunktes als auch ihrer Zersetzungsproducte von der gewöhnlichen Usninsäure unterscheidet; daher schlägt der Verf. für dieselbe an Stelle der von Hesse gegebenen Bezeichnung den Namen „Cladoniasäure" vor. (*Ann. Chem. Pharm. CLV. 50.*)

Zur chemischen Erkennung der Zeugfarben;

von

W. Stein. *

II. Die rothen Farben.

Hierher gehören Roth von Anilin (Fuchsin, Magenta), von Phenyl (Corallin), von Krapp (türkisches und gewöhnliches Krapproth), von Cochenille (das gewöhnliche Roth mit blauer und gelber Nuancirung) und die *Cochenille ammoniacale*, ein Präparat, dessen Farbe ein etwas verschiedenes Verhalten von dem des gewöhnlichen Cochenilleroth zeigt, von Lakdye, Kermes, Fernambuk, Santel, Saflor, Orseille (meist nur zum Aviviren benutzt), von Aloe, ein Gemisch von Aloëtinsäure und Chrysaminsäure, welches hier erwähnt wird wegen des Rosa's auf Seide und Wolle. Durch das Verhalten gegen Schwefelammonium unterscheidet sich die Aloefarbe von allen übrigen. Mit Hülfe von kochendem Weingeiste lassen sich sodann diese in zwei ungleich grosse Gruppen trennen, von denen die einen durch schwefelsaure Thonerde wiederum weiter zerlegt werden können. Durch Anwendung von doppeltschwefligsaurem Natron, Kalkwasser, Barytwasser und Bleiessig gelangt man endlich zur Erkennung der einzelnen Farbenspecies.

I. *Man erwärme mit Schwefelammonium*; der Stoff färbt sich mehr oder weniger blau bis grünlich . . . . *Aloëfarbe.*
II. *Man koche mit schwefelsaurer Thonerde*
  1. die Flüssigkeit färbt sich roth mit goldgrünem Reflex *Krappfarben.*
  2. Die Flüssigkeit färbt sich roth ohne Reflex und wird durch Zumischung eines gleichen Vol. doppeltschwefligsaurer Natronlösung:
    a) gebleicht. *Man koche mit 80procentigem Weingeist:*
      α) die Flüssigkeit färbt sich deutlich
        aa) blauroth . . . . *Anilinroth*
        bb) gelbroth . . . . *Santel.*
      β) die Flüssigkeit färbt sich nicht oder kaum merklich. *Man erwärme mit Kalkwasser*:
        aa) dieses färbt sich nicht . . . . *Saflor*
        bb) es färbt sich roth. *Man erwärme mit verdünnter Schwefelsäure:*
          αα) der Stoff färbt sich orangeroth . . *Fernambuk*
          ββ) er färbt sich gelb unter merklicher Entfärbung . . . . *Corallin.*
    b) nicht gebleicht. *Man koche mit 80proc. Weingeist:*
      α) dieser färbt sich deutlich roth . . . . . *Orseille*
      β) er färbt sich nicht oder doch kaum merklich roth. *Man erwärme mit Barytwasser.*
        aa) dieses färbt sich nicht . . . . *Lakdye*
        bb) es färbt sich. *Man erwärme mit Kalkwasser:*
          αα) der Stoff färbt sich braunroth . . . *Kermes*
          ββ) er färbt sich violett . . . . *Cochenille.*

Diese Resultate werden durch folgende Versuche bestätigt.

1) *Aloëfarbe.* Ist durch ihr Verhalten gegen Schwefelammonium so gut charakterisirt, dass über ihre Identität nicht wohl ein Zweifel sein kann. Sollte man indessen dennoch nicht ganz sicher geworden sein, so erwärmt man eine Probe mit Barytwasser, wobei der Stoff eine grüne Farbe annehmen muss. Färbt sich dabei die Flüssigkeit nicht blos grünlich, sondern violett, so erkennt man zugleich, dass neben der Aloëfarbe Orseillefarbe vorhanden ist, was thatsächlich vorkommt.

---

* Fortsetzung von C.-Bl. 1869. 586.

2) *Krappfarbe.* Ihr Verhalten gegen schwefelsaure Thonerde ist so charakteristisch, dass etwas Besseres zur Feststellung der Krapprothe kaum angeführt werden kann. (Ueber Erkennung und Unterscheidung der Krappfarbstoffe für sich und auf Geweben *s. C.-Bl. 1870. 320.*)

3) *Fernambukroth.* Da man mit Fernambuk (im weiteren Sinne) alle Farben unecht färbt, welche mit Krapp und Cochenille echt gefärbt werden, so ist hauptsächlich der Unterschied desselben von Cochenilleroth noch weiter als es schon in der Tabelle geschehen ist, festzustellen (für Krapproth bedarf es eines Weiteren nicht). Zuerst ist zu erwähnen, dass die schwefelsaure Thonerde durch Kochen damit sich gelbroth färbt, während sie mit Cochenillefarben deutliche blaurothe Färbung annimmt. Verdünnte Schwefelsäure dagegen verändert das Fernambukroth in Orangeroth, während Cochenilleroth orangegelb wird. Durch Phosphorsäurelösung wird das Fernambukroth gelb und stark entfärbt, das Roth von Cochenille orange.

4) *Santelroth* wird durch Kalkwasser beim Erwärmen braun, ohne dass die Flüssigkeit sich merklich färbt. Verdünnte Schwefelsäure, Essigsäurehydrat, auch concentrirte Salzsäure färben sich damit erwärmt roth; die Farbe des Stoffes erscheint in dem ersten Falle lebhafter, im zweiten stark entfärbt, im dritten mit einem Stich ins Blaue.

5) *Anilinroth* wird durch Kalkwasser langsamer entfärbt und schliesslich gelblich. Schwefelammonium bleicht dasselbe ebenfalls, beim Auswaschen des Stoffes mit Wasser wird derselbe jedoch wieder roth, besonders wenn dem Wasser zuletzt etwas Säure zugesetzt wird. Concentrirte Salzsäure verwandelt das Roth in Gelb, was beim Auswaschen in Violet übergeht und Essigsäurehydrat färbt sich damit stark ohne dass eine Entfärbung des Stoffes bemerklich wird. Mit Kupferchlorid erwärmt, erhält es nur einen blauen Stich.

6) *Corallin.* Unterscheidet sich vom Anilinroth und ist dadurch charakterisirt, dass es von Weingeist nicht abgezogen wird, dass Kalkwasser dasselbe nicht bleicht und sich damit dunkelrosa färbt, dass Essigsäurehydrat nur eine gelbliche Färbung, während der Stoff eine starke Entfärbung erleidet und dass Kupferchlorid es unter starker Entfärbung in Grau umwandelt.

7) *Safforroth* wird durch Kalkwasser gelb, ohne dass dieses sich färbt. Durch Uebersättigen des Kalkwassers mit Essigsäure kommt die rothe Farbe des Stoffes wieder zum Vorschein. Von Schwefelammonium wird es gebleicht. (Die Wirkung ist rascher als bei Anwendung von Aetzammoniak.)

8. 9. 10) *Roth von Cochenille, Lakdye und Kermes.* Diese drei Färbmaterialien bilden eine unter sich nahe verwandte, wenn nicht in ihren reinen Farbstoffen vollkommen übereinstimmende Gruppe, so dass es zweckmässig erscheint, sie auch bei ihrer näheren Charakterisirung zusammenzufassen. Ihr chemisches Verhalten zeigt wenigstens eine so grosse Uebereinstimmung, dass es schwierig ist, sie sicher von einander zu unterscheiden. Am meisten gilt dies jedoch von Cochenille und Lakdye. Auf der anderen Seite ist das Verhalten der *Cochenille ammoniacale* von der gewöhnlichen Cochenillefarbe in mehreren Punkten ganz verschieden. Vf. führt deshalb zuerst an, worin diese Farben übereinstimmen und dann, welche ihre Unterscheidungsmittel sind: schwefelsaure Thonerde färbt sich mit allen blauroth in verschiedenen Graden der Stärke und Nüancirung; Eisenchlorid färbt sie alle dunkel und zwar ist in der Farbe Blau und Grau, bis zum Schwarz gehend, vorherrschend. Verdünnte Schwefelsäure verändert das Roth in Orange mit mehr oder weniger vorherrschendem Gelb. Verschieden erweist sich hierbei nur das *Cochenille ammoniacale*, welches durch die Säure keine Veränderung der Nuance erleidet. Phosphorsäure färbt sich mit letzterem rosa, während sie mit den übrigen eine röthlich-gelbe Färbung einnimmt. Salzsaurer Alkohol verwandelt ihre Farbe in ein schmutziges Gelb, was jedoch beim Auswaschen mit Wasser wieder carmoisinfarbig wird; Kupferchlorid in Braun (ähnlich verhält sich die Kermesfarbe). Die Kermesfarbe hat überdies ein von den übrigen abweichendes Verhalten in folgenden Punkten: Eisenchlorid färbt rothbraun, Bleiessig verändert das Roth in Ponceau, Kalkwasser in Braunroth. Am wenigsten unterscheidet sich vom Cochenilleroth die Lakdyefarbe. Die eine Verschiedenheit besteht in dem schon in der Tabelle benutzten Verhalten gegen Barytwasser, die andere darin, dass dieselbe mit Bleiessig gekocht und wenigstens 5 Minuten stehen gelassen, so dunkel wird, dass sie schwarz erscheint. Die Flüssigkeit bleibt dabei ungefärbt (wird nicht blauroth). Cochenilleroth wird dadurch in der Regel nur dunkelviolet und die Flüssigkeit färbt sich blauroth. Wenn Scharlach mittels Cochenille unter Zusatz eines gelben Farbstoffs gefärbt ist, so verhält er sich, was die Färbung des Stoffes betrifft, zum Verwechseln ähnlich; dagegen ist auch dann noch die Flüssigkeit gefärbt.

11) *Orseille* wird durch Eisenchlorid nicht dunkel, sondern lichter gefärbt und nimmt einen gelben Schein an. Von Schwefelammonium wird es stark entfärbt bis gebleicht. Beim Auswaschen mit Wasser färbt sich aber der Stoff wieder und zwar mehr oder weniger violet: das Auswaschen muss jedoch unmittelbar nach der Entfärbung vorgenommen werden Geschieht es erst nach längerem Stehen des Stoffes unter Schwefelammonium, so kommt nur eine röthliche Missfarbe zum Vorschein. (*Polyt. C.-Bl. XXIV. 616.*)

III. Die gelben Farben.

In folgender Tabelle sind die Reactionen der wichtigsten gelben Farbstoffe zusammengestellt, während einige weniger gebrauchte weiter unten noch besonders berücksichtigt sind.

Man erwärme mit Weingeist oder Wasser und einigen Tropfen neutralen Eisenchlorids

I. die Farbe des Stoffes bleibt ganz oder nahezu unverändert. *Man bringe einen Tropfen englische Schwefelsäure auf den Stoff.*

1) Es entsteht ein blauer oder grüner Fleck . . . . . *Orlean*

2) der Fleck wird sogleich oder nach einiger Zeit braun, rothbraun, roth. *Man übergiesse mit salzsaurem Weingeist und setze Borsäure zu:*

a) Die Flüssigkeit färbt sich intensiv rosa; der Stoff hat die Farbe der Flüssigkeit. Durch Zumischung eines gleichen Vol. Wasser werden Flüssigkeit und Stoff zu Röthlich-gelb entfärbt . . . . *Curcuma*

b) Die Flüssigkeit färbt sich blassrosa, der Stoff nimmt eine violette Farbe an, die Flüssigkeit wird intensiver rosa, der Stoff carmoisin . . . . *Anilingelb**

c) Die Flüssigkeit bleibt unverändert. *Man erwärme mit ammoniakalischer Kupferlösung und wasche aus:*

α) die Farbe des Stoffes zeigt sich blaugrün . . . *Pikrinsäure*

β) die Farbe des Stoffes zeigt sich olivengrün . . *Naphtalingelb.*

II. Die Farbe des Stoffes wird mehr oder weniger dunkel (goldgrün, olivengrün, braun, tintenfarbig). *Man koche mit schwefelsaurer Thonerde und mische ein gleiches Vol. Wasser zu.*

1) Die Flüssigkeit ist roth mit grünem Reflex . . . . . *Krappgelb*

2) Die Flüssigkeit ist mehr oder weniger deutlich gelb.

a) mit blaugrünem Reflex . . . . *Gelbholz*

b) ohne Reflex, *man erwärme mit Baryt- oder Kalkwasser,*

α) der Stoff färbt sich roth . . . . *Fisetholz*

β) die Farbe des Stoffes wird nur etwas dunkler. *Man koche mit Essigsäurehydrat.* Die Flüssigkeit zeigt nach der Abkühlung:

aa) einen deutlich grünen Reflex (die Flüssigkeit ist deutlich goldgelb gefärbt) . . . . . *Engl. Flavin*

bb) keinen oder nur einen sehr schwachen Reflex (die Flüssigkeit ist nur wenig gefärbt). *Man koche mit Bleiessig:*

αα) Farbe des Stoffes ist kaum verändert . *Wau*

ββ) Farbe des Stoffes ist orangebraun . . *Quercitron Rhamnusbeeren.*

1) *Orlean.* Die Farbe des Orlean ist röthlich-gelb. Sicherer als auf dem Zeuge ist die Reaction der Schwefelsäure, wenn man den Orlean durch Weingeist abzieht, die Lösung zur Trockne verdunstet und einen Tropfen Schwefelsäure auf den Rückstand bringt. Ueberdies erfährt man durch diesen Versuch, ob der Orlean blos zum Schönen benutzt worden war und kann mit dem durch Weingeist extrahirten Stoffe weitere Versuche zur Ermittelung der Grundfarbe anstellen. In dem Verhalten gegen Schwefelsäure stimmen mit dem Orlean zwei andere Farbstoffe überein, nämlich der des Safrans und der der chinesischen Gelbschoten (von *Gardenia grandiflora)*; da jedoch beide kaum in der Zeugfärberei Anwendung finden, so sind sie unberücksichtigt geblieben.

2) *Curcumagelb* könnte nur mit Anilingelb verwechselt werden, von dem es sich durch sein Verhalten gegen Schwefelammonium unterscheidet. Von diesem wird es nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur braunroth gefärbt, während Anilingelb unverändert bleibt.

3) *Anilingelb* färbt die meisten Säuren, insbesondere auch wässrige Phosphorsäure roth, während der Stoff stark entfärbt wird. Curcuma wird dabei nicht verändert und die Säure bleibt farblos.

4. u. 5) *Pikrinsäure* und *Naphtalingelb (Dinitronaphtol).* Beide stimmen in ihrem chemischen Verhalten so vielfach nahe überein, dass die Färbung durch ammoniakalische Kupferlösung noch das sicherste Unterscheidungsmerkmal giebt.

---

*) Amidodiphenylimid; im Handel als Phosphingelb (Jaune phosphorine) bekannt.

6) *Krappgelb* (könnte auch Krapporange genannt werden), welches vielleicht nur beim Kattundruck verwendet wird, erhält man mit Zinnbeize; man erkennt aber den Krappfarbstoff am besten durch das in der Tabelle angegebene Verhalten.

7) *Gelbholz*. Die Fluorescenz, welche Morin in einer Thonerde enthaltenden Flüssigkeit zeigt, ist so empfindlich, dass sie noch bei 100 000facher Verdünnung wahrgenommen werden kann. Sie verschwindet auch beim Erwärmen der Flüssigkeit nicht, sondern tritt sogar deutlicher hervor. Dagegen wird sie geschwächt oder vernichtet durch freie Salzsäure und freies Alkali. Sie zeigt sich endlich auch dann, wenn man die Stoffprobe mit einer Lösung von doppelschwefligsaurem Natron aufkocht und hierauf einen Tropfen Thonerdelösung zufügt.

8) *Fisetholz*. Im Fisetholze findet sich ein Farbstoff, welcher sich durch die Eigenschaft auszeichnet, in Berührung mit concentrirten Säuren oder den Lösungen freier Alkalien eine lebhaft rothe Färbung anzunehmen. Da dieser, wie sich der Vf. überzeugt, beim Färben mit Fisetholz sich stets mit der Faser verbindet, so wird die in der Tabelle angeführte Reaction dadurch bestätigt, dass durch Erwärmen mit salzsaurem Weingeiste die Farbe des Stoffes ebenfalls roth wird und auch die Flüssigkeit sich roth färbt.

9) *Wau*. Der Farbstoff des Wau, das *Luteolin*, hat grosse Aehnlichkeit im Verhalten mit dem Farbstoff des Quercitrons und der Rhamnusbeeren. Der beste Unterschied ist nächst dem in der Tabelle angeführten das negative Verhalten in essigsaurer Lösung gegen Thonerde: es entsteht keine Fluorescenz.

10 11. 12) *Quercitron*, *Flavin*, *Rhamnusbeeren*. Der Farbstoff des Quercitrons, das Quercitrin, ist ein Glykosid, welches indess direct auf die Faser aufgefärbt werden kann. Das durch Spaltung desselben entstehende Quercetin bildet die Hauptmasse des englischen Flavins; da nun die Rhamnusbeeren ebenfalls Quercetin und eine demselben isomere Verbindung enthalten, so ist es nicht zu verwundern, dass diese drei Farbstoffe sich nur schwer, beziehentlich gar nicht von einander unterscheiden lassen. Das Flavin ist ausgezeichnet durch Lebhaftigkeit und Reinheit der gelben Farbe, durch die tiefgelbe Färbung, welche Essigsäurehydrat beim Kochen damit annimmt, und durch die starke grünliche Fluorescenz der Flüssigkeit. Die mit Quercitron oder Rhamnusbeeren gefärbten Stoffe haben gewöhnlich eine weniger reine Farbe (besonders wenn sie mit Alaun gebeizt sind) färben die Essigsäure beim Kochen nur in geringem Grade und die Lösung zeigt bisweilen keine, bisweilen nur eine schwache Fluorescenz. Wenn dagegen die Stoffe sehr lange in der Flotte gekocht werden, so nehmen sie die Flavinfarben an und zeigen alsdann auch dessen Reactionen. Zu bemerken ist übrigens, dass die Fluorescenz beim Verdünnen mit einem gleichen oder doppelten Volumen Wasser ebenso auch beim Erhitzen bis zum Kochen verschwindet.

Einige andere weniger gebrauchte gelbe Farben. a) *Berberizenwurzel* und das darin enthaltene Berberin liefern ein Gelb, welches sich dadurch auszeichnet, dass es von Chlorwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur geröthet wird. (Die Farbe wird in der Regel braunroth.) Beim Stehen nimmt auch die Flüssigkeit eine röthliche Farbe an. Säuren ziehen die Farbe ab, indem sie sich goldgelb färben. — b) *Schmack (Sumach)*, wird bisweilen mit anderen Farben, z. B. Orlean gebraucht. Man zieht letzteren mit Weingeist aus und behandelt dann den Stoff mit Eisenchlorid und Wasser, wie oben angegeben. Der Stoff schwärzt sich, mit Barytwasser gekocht wird die Farbe zuerst grünlich, dann orange, oder röthlich; mit salzsaurem Weingeiste erwärmt wird die Farbe stark abgezogen und der Stoff bläulich-roth. Dieses Verhalten erinnert an Fisetholz, was nicht überraschen kann. — c) *Eisenoxyd* (Nankinfarbe), wird am sichersten dadurch erkannt, dass es mit Schwefelammonium erwärmt schwarz, mit gelbem Blutlaugensalz und einem Tropfen Salzsäure blau wird. — d) *Chromsaures Bleioxyd* (Chromgelb). Wird mit Weingeist und Salzsäure erwärmt weiss, während die Flüssigkeit sich grünlich färbt; wird dann der gebleichte Stoff mit Weingeist ausgewaschen und hierauf mit Jodkaliumlösung befeuchtet, so wird er gelb oder statt dessen mit Schwefelammonium befeuchtet, schwarz. (*Polyt. C.-Bl. XXIV. 1055.*)

Ueber neue Schwefalsalze,

von

R. Schneider.

Am Ende seiner frühern Abhandlung über Schwefelsalze (*C.-Bl. 1870. 107*) hat der Vf. bemerkt, dass sich in dem Dinatriumplatin-Sulphoplatinat das Natrium leicht durch zweiwerthige Metalle austauschen lässt. Von Verbindungen solcher Art wurden bereits beschrieben das Silberplatin-Sulphoplatinat und das Thalliumplatin-Sulphoplatinat; Folgendes ist eine Forsetzung dieser Reihe.

17) *Kupferplatin-Sulphoplatinat*, $CuSCuSPtSPtS\}PtS_2$ (gef. 14,03 Cu, 63,51 Pt, 20,55 S; ber. 13,93 Cu, 64,99 Pt, 21,08 S). Bildet ein Aggregat schwach glänzender, dunkel blaugelber Krystallnadeln, die wahre Pseudomorphosen nach Dinatriumplatin-Sulphoplatinat sind. Bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, bei Luftzutritt erhitzt wie Zunder unter Ausstossung von schwefliger Säure und Schwefelsäure zu einem schwarzgrauem Gemenge von metallischem Platin und Kupferoxyd verglimmend. Giebt in kochender Salzsäure und Salpetersäure unter partieller Zersetzung und mit Hinterlassung dunkel stahlgrauer Nadeln das Kupfer ab und wird selbst von kochendem Königswasser nur unvollständig zersetzt. — Wird erhalten durch Zusatz von verdünnter Kupfervitriollösung zu frisch bereitetem Dinatriumplatin-Sulphoplatinat bei abgehaltner Luft:

$$2Na_2S, 2PtS\}PtS_2 + 2CuSO_4 = 2Na_2SO_4 + 2CuS, 2PtS\}PtS_2.$$

18) *Bleiplatin-Sulphoplatinat.* $PbS,PbS,PtS,PtS\}Pt\,S_2$ (gef. 34,16 Pb, ber. 34,58 Pb). Lockeres Aggregat dunkel schwarz-grauer, bei gewöhnlicher Luft beständiger Nadeln, die beim Erhitzen an der Luft mit schwachem Knistern verglimmen unter Auftreten von schwefliger Säure und Hinterlassung eines grauen Gemenges von Platin und Bleisulphat. Wird selbst von siedender Salzsäure nur wenig angegriffen; Salpetersäure löst einen Theil des Bleies; kochendes Königswasser greift die Verbindung energisch an, doch tritt nur schwierig völlige Lösung ein. — Darstellung auf ähnliche Weise wie 17 aus neutralem Bleinitrat.

19) *Quecksilberplatin-Sulphoplatinat mit Quecksilberchlorid.* $2HgS, 2Pt'S\}Pt^{IV}S_2 + 2HgCl_2$ (gef. 34,94 Pt, 6,62 Cl, 12,23 S; ber. 34,34 Pt, 8,22 Cl, 11,12 S). Schwammartig aufgelockertes Haufwerk dünner, dunkel aschgrauer, fast glanzloser Nadeln. Vollkommen luftbeständig; giebt beim Erhitzen im Glasrohre ein Sublimat, das neben Schwefelquecksilber und metallischem Quecksilber auch Quecksilberchlorür enthält; lässt an freier Luft erhitzt erst Chlorquecksilber entweichen, verglimmt bei hoher Temperatur unter Entwickelung von schwefliger Säure und hinterlässt reines Platin. Salzsäure wirkt nicht ein, Königswasser bewirkt Zersetzung, doch selbst nach lange fortgesetztem Kochen keine vollständige Lösung. — Entsteht durch Einwirkung einer concentrirten Quecksilberchloridlösung auf frisch bereitetes Dinatriumplatin-Sulphoplatinat. Hierbei findet nicht nur Vertretung des Na durch Hg statt, sondern es wird zugleich etwas unzersetztes Quecksilberchlorid so fest gebunden, dass es selbst durch anhaltendes Waschen mit Wasser nicht wieder entzogen werden kann. Die Menge desselben scheint schwankend zu sein. Obige Formel gilt für ein Product, welches mittels überschüssiger, kalt gesättigter Quecksilberchloridlösung durch solange dauernde Einwirkung erhalten wurde, bis die graue Krystallmasse hinsichtlich ihres Farbentones keine bemerkliche Veränderung mehr erlitten hat. Ausser diesen Verbindungen existiren noch zahlreiche andere, die sich ihrer Zusammensetzung nach dem allgemeinen Schema $X''S, X''S, X''S, X''S\}Z^{IV}S_2$ unterordnen (vergl. *C.-Bl. 1870. 105.*)

Es hat sich z. B. gezeigt, dass in den unter 12 und 13 (S. 106) besprochenen Platinverbindungen das Zinn durch Titan und (wenigstens in der Natriumverbindung) das Platin durch Iridium isomorph vertreten werden kann. Ausserdem wird beim Zusammenschmelzen von Palladiumchlorür-Ammoniak oder von Schwefelpalladium mit einem Ueberschusse von Schwefel und Pottasche eine prachtvoll blaue Palladiumverbindung erhalten, die vielleicht derselben Reihe angehört. Ueber diese Verbindungen behält sich der Vf. weitere Mittheilungen vor.

20) *Schwefelkalium-Schwefelthallium*, $KTl'''\}S_2$ (gef. 65,70 Tl und 20,35 S; 12,63 K u. 66,26 Tl; 12,75 K; 66,64 Tl; ber. 12,74 K, 66,42 Tl, 20,84 S). Rothbraunes, vollkommen gleichmässiges Krystallpulver, aus kleinen scharf ausgebildeten, viereckigen Tafeln bestehend, die in sehr dünnen Schichten gelb oder gelbroth sind; sp. G. 4,263. Bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig, von Wasser nicht verändert. Schmilzt beim Erhitzen im Röhrchen zu einem schwarzbraunen Fluidum und erstarrt undeutlich krystallinisch. An der Luft erhitzt färbt es sich dunkel schwarzbraun und sinkt plötzlich auf ein geringes Volumen zusammen; hierbei findet partielle Oxydation statt, denn im wässrigen Auszuge lässt sich Schwefelsäure nachweisen. Salzsäure entwickelt Schwefelwasserstoff und scheidet Chlorthallium und Schwefel ab. Aehnlich verhält sich mässig concentrirte Schwefelsäure. Salpetersäure bewirkt in der Wärme Zersetzung unter Ausscheidung von Schwefel; Ammoniakflüssigkeit und Kalilösung wirken nicht zersetzend ein. Mit Silbernitrat übergossen werden die Krystalle unter Aufnahme von Silber partiell zersetzt, färben sich zuerst oberflächlich und dann allmälig durch die ganze Masse

stahlblau, ohne die Form zu ändern. Hierbei findet indess nicht wie bei der unter 1 (S. 102) beschriebenen Kaliumeisenverbindung blos Austausch von Silber gegen Kalium, sondern gleichzeitig auch gegen Thallium statt. Im Wasserstoffstrome erhitzt, schmilzt die Verbindung zuerst zu einer schwarzbraunen Masse und giebt dann bei stärkerer Erhitzung die Hälfte ihres Schwefelgehaltes als Schwefelwasserstoff ab, während ein Gemenge von Schwefelkalium und Einfach-Schwefelthallium hinterbleibt. Als typischen Ausdruck für die Zusammensetzung dieser Verbindung könnte statt des Obigen $\left.KTl_2^{VI}K\right\}S_4$ und für die Structur

K
|
S
|
$S = Tl_2^{VI} = S$
|
S
|
K

gegeben werden. Darnach wäre das Thallium dreiwerthig und die Gruppe Tl_2 sechswerthig. Darstellung durch Schmelzen von 1 Thalliumsulphat (oder auch Chlorthallium) mit 6 trocknem, kohlensaurem Kalium und 6 Schwefel 10 Minuten lang über der Gebläselampe, Behandeln der Schmelze mit Wasser und Auswaschen des cochenillerothen, ungelöst bleibenden Krystallpulvers. (Wendet man statt des kohlensauren Kalis kohlensaures Natron an, so erhält man ein hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, das höchst unbeständig ist und in Berührung mit Luft und grösseren Mengen von Wasser schnell tiefbraun wird. Hierbei scheint nur eine Verbindung von Thallium und Schwefel übrig zu bleiben.

(*Poggendorff's Ann. CXXXIX. 661.*)

Ueber das acetylirte Aethyl,

von

J. A. Wanklyn.

Die Untersuchung der Metamorphose der Producte, welche durch Einwirkung von Natrium auf Essigsäureäther entstehen, hat die Existenz einer sehr interessanten Gruppe von Verbindungen erkennen lassen, nämlich der Salze eines neuen organischen Radicales, in welchem ein Theil des in dem Alkoholradicale enthaltenen Wasserstoffes durch Acetyl ersetzt ist. Die folgenden Glieder dieser Gruppe von Verbindungen des acetylirten Aethyls sind bekannt: *Essigsäureverbindung* $\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_3O)\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$; *Buttersäureverbindung* $\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_3O)\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O$, und die *Capronsäureverbindung* $C_2H_4\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)\\C_6H_5O\end{matrix}\right\}O$, und durch Anwendung bekannter Methoden würde sich die Reihe noch weiter ausdehnen lassen.

Die erste von diesen drei Verbindungen bildet sich bei Behandlung des Natriumacetyls mit Essigsäure, wobei essigsaures Natrium entsteht u. das organische Product 1 Aeq. Natrium verliert u. 1 Aeq. Wasserstoff aufnimmt. Da das Natrium in seinem mindest condensirten Zustande dreiwerthig ist, so kann es nicht ein mit dem Natriumtriacetyl paralleles Wasserstofftriacetyl geben, aber dann entsteht die mit dem letzteren isomere Essigsäureverbindung des acetylirten Aethyls:

$$\overset{H}{(C_2H_3O)_4} = C_2H_4\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O.$$

Die zweite Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Aethyljodür auf Natriumtriacetyl; an der Stelle von Aethyltriacetyl entsteht die Buttersäureverbindung des acetylirten Aethyls:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\(C_2H_3O)_3\end{matrix} = \left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_3O)\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O.$$

Die dritte Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Aethyljodür auf die Essigsäureverbindung des Aethylennatriums:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_4Na\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + 2\,C_2H_5J = \left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_3O)\\C_6H_{11}O\end{matrix}\right\}O + C_2H_6O + Na_2J_2.$$

Die charakteristische Eigenschaft der Verbindungen des acetylirten Aethyls ist, Verbindungen des gewöhnlichen Aethyls in Folge der Zersetzung des Acetyls durch Wasserstoff zu geben. Diese Reaction tritt bei der Anwendung von Natriumäthylat ein:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Na\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_3O)\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_4Na\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O,$$

und beruht auf einem Austausche des Acetyls für Wasserstoff.

Die erste und die zweite dieser Verbindungen des acetylirten Aethyls wurden durch GEUTHER und die dritte durch FRANKLAND und DUPPA entdeckt und alle drei erhielten andere Namen, an welche zu erinnern, jedoch unnöthig wäre, da sie der Ausdruck irrthümlicher und jetzt genugsam widerlegter Ansichten waren.

Ausser der Reaction mit Natriumäthylat bietet noch die mit Barytwasser ein besonderes Interesse (vergl. GEUTHER, FRANKLAND und DUPPA), bei welcher Alkohol, ein Keton und kohlensaurer Baryt gebildet werden.

$$\left.\begin{matrix}Ba\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_3\Theta)\\C_6H_7\Theta\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_4H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_3H_7\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ba\\C\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Diese Reaction lässt sich betrachten als beruhend auf einem Austausche von Acetyl und Butyryl gegen 2 Aeq. Wasserstoff aus dem Barythydrat, wodurch gewöhnlich Alkohol gebildet wird, während zugleich das frei gewordene Acetyl und Butyryl zu Acetylpropyl und Kohlenoxyd werden, welches letztere kohlensauren Baryt bildet. (*Ann. Chem. Pharm. CLIII. 263.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueberziehen von Eisen mit Kupfer und Messing auf galvanischem Wege; von W. H. WALENN. Der Vf. wendete eine Lösung von Kupfer oder Messing in ein Gemenge von Cyankalium und weinsaurem Ammoniak an und setzte derselben eine angemessene Menge der feuchten Oxydhydrate hinzu, wenn nöthig noch etwas blaues Kupferoxydammoniak; hierdurch wird die Neigung zur Wasserstoffentwiakelung gänzlich aufgehoben. Das Bad wird warm benutzt. Die Wirkung des Kupferoxydammoniaks zur Verhütung von Wasserstoff beruht wahrscheinlich darauf, dass hierdurch der negativen Elertrode Sauerstoff zugeführt und dadurch der Wasserstoff zu Wasser oxydirt wird, somit im Bade zurückbleibt: $Cu(NH_4)_2\Theta_2 + H_2 = Cu + 2NH_3 + 2H_2\Theta$. Als Behälter für die Kupfer- oder Messinglösung dient ein mit Dampfmantel versehenes schmiedeeisernes Gefäss. Die Gegenstände aus Schmiedeeisen und Stahl müssen aus gutem, gehörig gepuddeltem und von Glühspahn und Schlackem freiem Materiale angefertigt sein. Man taucht sie, wenn sie fertig sind, einige Minuten in kockende Kalilauge (1 Aetzkali zu 10 Wasser), spühlt in fliessendem Wasser ab und beizt darauf in einem aus 1 Maass Vitriolöl und 20 Maass Wasser bestehenden Bade, jedoch nur solange, bis alles Oxyd etc. entfernt und die metallische Oberfläche frei gelegt ist. Die fertigen Gegenstände werden abgespühlt und mit heissem Sägemehl von Mahagoniholze, in welchem man sie einige Stunden lässt, gut abgetrocknet. Soll Gusseisen überzogen werden, so wird das Stück direct aus der Giesserei in die Beize gebracht, gewaschen uud sorgfältig mit Sand und Wasser abgescheuert, bis der metallische Glanz an allen Punkten der Oberfläche hervortritt. Dann wird es erst in das Kupferbad und hierauf, wenn es mit Messing überzogen werden soll, noch in das Messingbad gebracht. — Für dieses Verfahren reicht ein einziges Smee'sches Element aus.

Ueber die Herstellung des Bades wird erwähnt, dass man zuerst eine wässrige Lösung von gleichen Theilen weinsaurem Ammoniak und Cyankalium herstellt; dann Cyankupfer und Cyanzink in gewissen Verhältnissen und zuletzt die Oxydhydrate zusetzt. Wenn ein Probeversuch ergiebt, dass noch Wasserstoff entwickelt wird, so setzt man ein wenig blaues Kupferoxydammoniak dem kaltem Bade hinzu. Die Temperatur des Bades beträgt zwischen 60 und 100 °C. Durch sie wird die Farbe des abgelagerten Messings bestimmt. Vf. hat der Chemical Society in London eine Kattundruckwalze vorgelegt, die mit Messing in einem Messingbade überzogen und dann in ein Kupfersalzbad versetzt und mit einer $^3/_{16}$" dicken Kupferschicht überzogen war. Das Gewicht der Walze war 96 Pfd.; das des Kupferüberzugs allein 29 Pfd. (*Chem. News. XXI. 273 und XXII. 1.*)

Unterscheidung der Krappfarbstoffe; nach P. SCHÜTZENBERGER. Die krystallisirbaren Krappfarbstoffe, Alizarin, Purpurin, Pseudopurpurin, Orangefarbstoff und Purpuroxanthin unterscheiden sich von einander durch ihre physikalischen Eigenschaften, namentlich durch die Absorptionsstreifen, welche sie im Spectroskop zeigen, durch ihre Löslichkeit in verschiedenen neutralen und alkalischen Lösungsmitteln, durch ihre Zusammensetzung und endlich durch ihre färbenden Eigenschaften wie folgt:

Alizarin. Absorptionsstreifen in der Nähe des Roth; lange orangefarbene Nadeln (durch Sublimation), sublimirt leicht; giebt mit Alkalien eine blaupurpurne Farbenlösung; ist in Benzin löslich, ebenso in Alkohol und zwar mehr in der Wärme als in der Kälte. — *Purpurin.* Ein Absorptionsstreifen in der Nähe von Roth und ein anderer in der Nähe des Gelb; krystallisirt in rothen Nadeln

(sublimirt und aus Alkohol krystallisirt); zersetzt sich beim Sublimiren grösstentheils; löst sich in Alkalien mit rother Farbe; in Benzin löslich, ebenso in Alkohol und zwar mehr in der Wärme als in der Kälte. — *Pseudopurpurin.* Absorptionsstreifen wie bei Purpurin, krystallisirt aus Benzin in feinen ziegelrothen Nadeln, löst sich in Alkalien mit rother Farbe; in Benzin löslich, in Alkohol sehr wenig löslich, selbst in der Wärme. — *Orangefarbstoff.* Giebt keine Absorptionssreifen, krystallisirt aus Alkohol in Klümpchen, zersetzt sich in der Wärme und giebt Purpurin; löst sich in Alkalien mit rother Farbe, nicht in Benzin, sehr leicht in Alkohol. — *Purpuroxanthin.* Keine Absorptionsstreifen; krystallisirt (durch Sublimation sowie aus Alkohol und Benzin) in gelben Nadeln; giebt mit Alkalien eine gelbe Lösung, ist löslich in Benzin und in Alkohol.

Das Verhalten dieser Stoffe in der Färberei ist folgendes: *Alizarin:* solide Farbe, die der Seife und dem Königswasser wiedersteht, in Violet ziehendes Roth und sehr reines Violet. — *Purpurin und Orangefarbstoff.* Solide Farben, die der Seife und dem Königswasser ziemlich gut widerstehen; sehr lebhaft Roth, trübes und grauliches Violet. *Pseudopurpurin:* Farben, die durch Seife und Königswasser vollständig vertilgt werden; etwas ziegelfarbenes Roth, blasses Violet. — *Purpuroxanthin:* wenig echte Nuancen; mit Thonerde orangegelb; mit Eisenbeize blasses Grau. *(Musterzeitung. XIX. 228.)*

Ueber das Verhalten des Schwefelzinks beim Stehen an der Luft; von A. Wagner. Lufttrocknes, chemisch reines Zinkoxydhydrat wird durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff in Schwefelzink verwandelt. Nach 6 Stunden war noch ein beträchtlicher Theil Zinkoxyd unverändert geblieben und nach 10 Stunden immer noch nicht die ganze Masse in Schwefelzink verwandelt. (Die Substanz bestand aus 65,17 ZnS, 4,57 ZO und 30,36 HO). Die Masse blieb in einer flachen Schale 3 Monate lang an der Luft stehen, während welcher Zeit sie beständig Schwefelwasserstoff entliess, der selbst nach 3 Monaten noch durch einen darüber gelegten Streifen Bleipapier leicht zu erkennen war. Nach dieser Zeit war die Zusammensetzung 70,3 ZnS, 11,3 ZnO, 18,4 HO; zu schwefelsaurem Zink hatte sich keine nachweisbare Menge oxydirt. Die Ursache des beständigen Entweichens von Schwefelwasserstoff kann von atmosphärischer Kohlensäure herrühren, welche unter Mitwirkung von Wasserdampf kohlensaures Zinkoxyd und Schwefelwasserstoff gibt; oder man könnte auch annehmen, die Feuchtigkeit allein wirke auf das Schwefelzink. Um hierüber zu entscheiden, wurde über Schwefelzink ein starker Strom Kohlensäure geleitet, wobei keine Spur Schwefelwasserstoff ausgetrieben wurde, während umgekehrt bekanntlich Schwefelwasserstoff aus kohlensaurem Zinkoxyd reichliche Mengen Kohlensäure austreibt. Somit kann nach dem Verf. die Kohlensäure nicht die erwähnte Ursache gewesen sein. *(Polyt. Journ. CXCVII. 334.)*

Technische Notizen.

Rother und violetter Fuchsinfirniss zum Zeugdruck, von Armand Müller. (Briefliche Mittheilung). In der Absicht, einen rosenrothen Firniss darzustellen, trug ich in eine weingeistige Schellacklösung eine ganz geringe Menge Fuchsin, ebenfalls in Weingeist gelöst, ein; dann wurde bis zum Sieden auf einem Dampfbade erhitzt. Nach einiger Zeit fing die Lösung an aus Rosa in Dunkel-Amaranth, Rothviolet, Violet, Violetblaustich u. zuletzt in Blau mit schwachem Violetstich überzugehen; durch diese Farbenveränderung aufmerksam gemacht, nahm ich eine etwas eingehendere Untersuchung damit vor. Folgendes sind die Resultate: 1. Es wurden 2 Gr. Fuchsin, röthlich, und 15 Gr. ungebleichter Schellack mit 100 C. Weingeist (95%T.) übergossen u. auf dem Dampfbade erwärmt. Die erste Veränderung in der Nuance nahm ich nach ca. 20 Secunden bei einer Temperatur von 31°C. wahr: Fuchsin mit schwachem Violetstich; dann nach $1^1/_2$ Min., Temp. 35°C: Lila; nach $2^1/_6$ Min., Temp. 42°C: Violetröthlich; nach 3 Min., Temp. 53°C: Rein-Violet; nach $4^1/_2$ Min., Temp. 61°C: Violetblaustich; nach 5 Min., Siedepunkt: Blau, starker Violetstich; nach $6^{20}/_{60}$ Min., Siedepunkt: Blau, schwacher Violetstich. 2. Versuche mit *gebleichtem* Schellack: So viel man sehen konnte, traten die Uebergänge immer etwas früher ein. — 3. Mit 15 Gr. Schellack konnten bis 7 Gr. Fuchsin in Violet übergeführt werden. — 4. Der dickflüssige Firniss wurde mit viel Weingeist aufgelöst und die Solution, trotz ihrem Schellackgehalte, zu einer Druckfarbe auf Baumwolltuch benutzt; nach einer einfachen Methode, die ich jedoch hier verschweigen muss, fixirt, und die Zeuge hierauf gewaschen. Die Farbe ist durchaus waschächt gegen kochendes Wasser, heisse Soda und Seifenlösung, und wenig empfindlich gegen das Licht. — 5. Alle Zwischennuancen von Fuchsinroth bis Violetblau können *permanent* auf Baumwolle (natürlich auch auf Seide und Wolle) befestigt werden. — 6. Die Versuche von Labouret mit Harz und Gummilacklösungen, und Schäfer und Gros-Renaud (mit Gummilacklösung: Bleu de Müllhouse, haben mit meinen Versuchen nichts Aehnliches, da nicht dieselben Stoffe angewendet und auch nicht dieselben Nuancen erzielt wurden. *(C.-Bl. 1870. 133.)* — 7. Diese Methode bietet sehr grosse Vortheile, da sie einfach ist u. bis jetzt kein Violet so billig zu stehen kommt. — 8. Was die Ausbeute an Violet anbetrifft, so ist sie ziemlich bedeutend; ich konnte jedoch noch keine eingehenderen Untersuchungen darüber anstellen.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

No. 37. **Chemisches Central-Blatt.** 14. September 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

C. Marignac, Ueber den Einfluss des Wassers auf die wechselseitige Zersetzung von Salzen und die sie begleitenden Wärmewirkungen. *(Ann. Ch. Pharm., CLV. 185; C.-Bl. 1870. 49.)* — **E. Edlund**, Ueber die elektromotorischen Kräfte beim Contact verschiedener Metalle. *(Poggend. Ann. CXL. 435.)* — **A. Wüllner**, Die spec. Wärme von Salzlösungen und Flüssigkeitsgemischen. *(Poggend. Ann. CXL. 479.)* — **P. Groth**, Ueber Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution bei einigen organischen Verbindungen. *(J. pr. Ch. [2] II. 191; C.-Bl. 1870. 417.)* — ***F. Rüdorff**, Die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Fette und anderer Verbindungen. *(Pogg. Ann. CXL. 420.)* — ***E. H. v. Baumhauer**, Das spec. Gewicht des Alkohols u. der Gemische von Alkohol und Wasser. *(Poggend. Ann. CXL. 349.)* — **Sarasin**, Die Phosphorescenz verdünnter Gase nach dem Durchgange einer elektrischen Entladung. *(Poggend. Ann. CXL. 425.)* — **H. Kolbe**, Ueber den Zustand der Chemie in Frankreich. *(J. pr. Ch. [2] II. 173.)*

A. Oppenheim hat seine Untersuchungen über die *Einwirkung der Schwefelsäure auf sauerstoffhaltige organische Chloride* fortgesetzt, wobei sich ergab, dass sich je nach der Sättigung der Substanz dieselbe entweder direct mit H_2SO_4 vereinigt oder dass Cl aus- und HSO_4 an seine Stelle tritt; HSO_4 kann dann durch OH ersetzt werden. So giebt das *Monochlorhydrin des Glykols*, $C_2H_4.OH.Cl$, die Sulphoglykolsäure von Simpson, $C_2H_4.OH.SO_4H$. Das *Epichlorhydrin*, C_3H_5Cl, verbindet sich direct mit der Schwefelsäure zu dem gemischten Aether des Glycerins, $CH_2OH.CHSO_4H.CH_2Cl$, einem dicken Oele, aus welchem Kali die Schwefelsäure abspaltet. *Benzoylchlorid*, $C_6H_5.CO,Cl$, gab mit Schwefelsäure Prismen, welche durch Wasser zu Benzoësäure zersetzt wurden, nach längerem Verweilen im Vacuum auf Porcellanscherben aber trübe und amorph wurden u. dann im Wasser unzersetzt löslich waren; dieses Umwandlungsproduct der ursprünglichen Verbindung $C_6H_5.CO.SO_4H$ entstand sogleich, wenn die Reaction in der Wärme vorgenommen wurde und erwies sich als Sulphobenzoësäure, $C_6H_4(CO_2H,SO_3H)$. *Acetylchlorid*, $CH_3.COCl$, giebt in der Wärme ein dickflüssiges Oel, das keine Krystalle von Sulphacetsäure absetzt, keine selbständigen Salze bildet und mit Wasser unter Erwärmung in Essigsäure und Schwefelsäure zerfällt; das Product wird somit Acetylschwefelsäure, $CH_3.CO.SO_4H$, gewesen sein. Das *Chlorid der Phtalsäure* liefert ein dickflüssiges, nicht erstarrendes Oel, Phtalylschwefelsäure, $C_6H_4(CO.SO_4H)_2$, das bei der Destillation Phtalsäureanhydrid, Schwefelsäure und andere sehr hoch siedende Producte giebt. Nach diesen Untersuchungen ist also in der Schwefelsäure ein Atom H durch Säureradicale ersetzbar, die entstandenen Säuren besitzen aber nicht die Beständigkeit der entsprechenden, von Menschutkin untersuchten Abkömmlinge der pyrophosphorigen Säure. — Im Radical enthaltenes Chlor liess sich durch Schwefelsäure nicht ersetzen; Monochloressigsäure und Trichloressigsäure können ohne Veränderung mit

Schwefelsäure gekocht werden. *(Ber. chem. Ges. III. 735.)* — Die oben erwähnte, von Oppenheim gewonnene *Sulphobenzoësäure* wurde von **Ador** und **Oppenheim** näher untersucht. Das Barytsalz zeigte dieselbe Löslichkeit, wie das Barytsalz der von Fehling untersuchten Sulphobenzoësäure, und ihr Kalisalz wurde beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron in Isophtalsäure verwandelt, wie dies V. Meyer an der gewöhnlichen Sulphobenzoësäure beobachtete. Beim Schmelzen mit Kalihydrat lieferte sie gleichfalls Oxybenzoësäure. *(a. a. O. 738.)* — **F. Rüdorff**, Bestimmung des Wassers im Eisessig. *(Pogg. Ann. CXL. 415; C.-Bl. 1870. 322.)* — **E. Reboul**, Die Jodwasserstoffsäure- und Bromwasserstoffsäure-Verbindungen des Bromäthylens und des Brompropylens. *(Ann. Ch. Pharm., CLV 212; C.-Bl. 1870. 306.)* — **H. Gal** und **J. Gay-Lussac**, Einige mit der Weinsäure und Aepfelsäure homologe Verbindungen. *(Ann. Ch. Pharm. CLV 248; C.-Bl. 1870. 401.)* — **H. Ludwig** u. **A. Steedemann** fanden in einem *Tartarus depuratus* 0,5 p. m. Blei, Spuren Kupfer und Eisen und eine unbestimmte Menge Kalk. *(Arch. Pharm. CXCIII 111.)* — **L. Henry**, Ueber die Chloralpetersäure- und die Bromalpetersäureäther des Glycerins. *(Ann. Ch. Pharm. CLV 164; C.-Bl. 1870. 291.)* — ***P. Schottländer**, Zwei neue Metallderivate des Glycerins. *(Ann. Ch. Pharm. CLV 230.)* — **L. Carius**, Bildung von Chlormaleïnsäure aus Benzol. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 217; C.-Bl. 1870. 292.)* — **Th. Bolas** und **C. E. Groves**, Brompikrin. *(Ann. Ch. Pharm. CLV 253; C.-Bl. 1870. 402.)* — **O. Küchenmeister** hat *Nitronaphtoësäure* dargestellt. Während β-Naphtol dem Nitriren widersteht, α-Naphtol dagegen leicht Dinitronaphtol liefert, findet diese Verschiedenheit zwischen den beiden Naphtoësäuren nicht in dem Maasse statt. Die β-Naphtoësäure liefert beim Behandeln mit Schwefelsäure u. Salpeter leicht Mononitrosäure, bei der α-Naphtoësäure geht aber die Nitrirung leicht weiter. Man gewinnt beide Mononitrosäuren durch Sublimation in feinen, schwach gelblichen, glänzenden, strahligen Büscheln; die α-Nitronaphtoësäure schmilzt bei 194°, die β-Säure bei 220° (in der β-Säure gef. 61,1 p. c. Θ, ber. 60,82). Beide Säuren lassen sich aus Alkohol umkrystallisiren, lösen sich schwer in heissem, noch weniger in kaltem Wasser. Auch die Salze beider Nitrosäuren sind sich sehr ähnlich; die Alkalisalze sind gelb oder orangeroth und lösen sich leicht in Wasser; das Baryt- und das Silbersalz bilden schwach gelbliche, flockige, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliche Niederschläge, das Bleisalz ist gelblich, das Kupfersalz bläulich, beide selbst in heissem Wasser schwer löslich. *(Ber. ch. Ges. III 739.)* — **Boettger**, Anthracenorange. *(J. pr. Ch. [2] II 130; C.-Bl. 1870. 559.)* — ***C. Graebe**, Ueber Pyren. *(J. prakt. Ch. [2] II 186; Ber. ch. Ges. III 742.)* — **A. Naumann** und **E. Vogt**, Ueber die Nichtexistenz des Chlorcyanwasserstoffes. *(Ann. Chem. Pharm. CLV. 170; C.-Bl. 1870. 438.)*

Ad. Strecker hat die *Uroxansäure* näher untersucht, deren von Städeler aufgestellte Formel $Θ_5H_{10}N_4Θ_6$ sich mit der vom Vf. entwickelten Constitutionsformel der Harnsäure nicht vereinigen lässt. Vf. liess eine Lösung von reiner Harnsäure in ziemlich concentrirter Kalilauge unter Verschluss mit einem Kalirohre $1/2$ Jahr stehen, worauf durch Salzsäure keine Harnsäure mehr gefällt wurde, und erhielt durch Abkühlen der Lösung auf —5 bis —10° eine reichliche Krystallisation von uroxansaurem Kali, das aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Aus der concentrirten Lösung schied Salzsäure ein feines Krystallmehl ab, das mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Bei der Analyse der völlig trocknen Säuren fand Vf. 26,82 p. c. Θ, 3,83 H und 25,80 N (Städeler 26,89 Θ und 4,17 H), woraus sich in Uebereinstimmung mit der Analyse der Salze $Θ_5H_8N_4Θ_6$ ergiebt (ber. 27,27 p. c. Θ, 3,64 H, 25,45 N), während $Θ_5H_{10}N_4Θ_6$ 27,08 Θ, 4,50 H und 25,23 N verlangt. Das Kalisalz giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen, flockigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen an der Luft ein schneeweisses krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $Θ_5H_6Ag_2N_4Θ_6$ darstellt (gef. 13,51 p. c. Θ, 1,52 H, 49,71 Ag; ber. 13,81 Θ, 1,38 H, 49,77 Ag; nach Städeler's Formel würde das Salz 1,83 p. c. H enthalten). Das Kalisalz bildet lufttrocken feine perlmutterglänzende Blättchen, $Θ_5H_{12}N_4Θ_{9\frac{1}{2}}K_2$ (gef. vom Vf. 16,82 p. c. Θ, 3,74 H, 21,66 u. 21,50 K, von Städeler 17,20 Θ, 3,86 H, 15,87 N, 21,80 K, ber. 16,71 Θ, 3,62 H, 15,60 N, 21,79 K oder nach $Θ_5H_{12}N_4Θ_9K_2$ 17,14 Θ, 3,43 H, 16,00 N, 22,29 K). Das in dem Salze enthaltene Krystallwasser entweicht erst nahe bei der Zersetzungstemperatur vollständig; bei 100° entwichen 14,4 u. 13,6 p. c.

130° 15,8, bei 140° (unter theilweiser Zersetzung) 16,2, bei 160° 17,2 p. c.;

15,4, $3\frac{1}{2}$ $H_2Θ$ 17,5 p. c. Eine kalt gesättigte Lösung des Kalisalzes giebt

einen reichlichen flockigen Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit in

Krystallpulver, $Θ_5H_6Ba_2N_4Θ_6 + 5H_2Θ$, verwandelt, das aus kochendem

llisirt wurde. Es verliert bei 100—110° sein Krystallwasser vollständig

er 20,2, gef. 38,87 p. c. Ba, ber. 38,50). Das Kalksalz, $Θ_5H_6Ca_2N_4Θ_6 + 4H_2Θ$,

er krystallinischer Niederschlag; die Lösung in heissem Wasser scheidet

lkohol beim Erkalten weisse Nadeln aus, die getrocknet eine seidenartige

asse bilden (gef. 12,38 p. c., ber. 12,12 Ca; gef. bei 105° 22,7, ber. 21,6 p. c. $H_2Θ$).

entsteht demnach nicht blos durch Wasseraufnahme, sondern ist ein Oxy-

er Harnsäure: $Θ_5H_4N_4Θ_3 + 2H_2Θ + Θ = Θ_5H_8N_4Θ_6$. In das Glied $ΘH_2$ der

Harnsäure $CO \left\langle \begin{array}{l} N(CN)-NH-CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ NH-CO-\;\; CO \end{array} \right.$ kann O eintreten, $N(CN)_2$ ein Rest des Cyanamids, kann durch Aufnahme von H_2O in NH—CO—NH übergehen und durch Oeffnen der geschlossenen Kette kann nochmals H_2O in irgend ein Glied, z. B. bei NH—CO eintreten; der Uroxansäure könnte dann beispielsweise die Formel HO.CO—NH—CO—NH—NH—C(HO)H—CO—CO—NH_2 zukommen. Durch diese Aufnahme von O und $2H_2O$ werden die Eigenschaften der Harnsäure, welche der Einwirkung der Säuren und Alkalien energisch widersteht, wesentlich verändert; die Uroxansäure zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser unter lebhafter Kohlensäureentwickelung. Die von Kolbe *(C.-Bl. 1870. 297.)* aufgestellte Constitutionsformel erklärt zunächst nicht die Spaltung der Harnsäure in Glykokoll, Kohlensäure u. Ammoniak *(C.-Bl. 1868. 334)*; die Uroxansäure würde nach derselben die Formel $(HO)_2.C.(CO-NH-CO-NH_2)_2$ annehmen, welche unannehmbar ist, weil in ihr C zweimal OH bindet, was bekanntlich allen Erfahrungen widerspricht; endlich giebt sie keinen Aufschluss über die schwierige Zersetzbarkeit der Harnsäure, während im Gegentheile das Glied C(NH)N am Ende der Kette leicht H_2O aufnehmen müsste. Die Formeln, welche Kolbe von den Oxydationsproducten der Harnsäure (Alloxansäure, Oxalursäure, Hydantoinsäure) aufstellt, stimmen mit den gewöhnlichen ganz überein. Vom Alloxan, von der Parabansäure und dem Hydantoin nimmt K. an, dass sie statt $CO.NH_2$ den um H_2O verminderten Rest CN enthalten, wogegen spricht, dass sich die genannten Säuren nicht in Alloxan etc. umwandeln lassen, wohl aber die umgekehrte Verwandlung ausführbar ist; ferner, dass die von den genannten Säuren abgeleiteten Körper das Glied CO.OH enthalten, wonach sie Carbonsäuren wären; aber die Parabansäure giebt mit Ammoniak kein Ammoniumsalz, sondern Oxaluramid, mit Anilin Phenyloxaluramid, mit Alkalien (analog dem Alloxan) oxalursaure Salze; das Alloxan und das Hydantoin geben auch keine Ammoniumsalze (das Alloxan die wenig bekannte Mycomelinsäure). Die vom Vf. gegebene Formel des Hydantoins, $CO \left\langle \begin{array}{l} NH-CH_2 \\ \qquad\;\; | \\ NH-CO \end{array} \right.$, entspricht der Bildung des Hydantoins aus Bromacetylharnstoff $CO \left\langle \begin{array}{l} NH \\ NH-CO-CH_2Br \end{array} \right.$; nimmt man für das Hydantoin $\begin{array}{l} CH_2-NH-CN \\ | \\ CO.OH \end{array}$ an, so müsste eine völlige Umlagerung der Atome stattfinden. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 177.)* — **C. Graebe** und **H. Caro** haben eine, das rohe Anthracen in geringer Menge begleitende Basis, *Acridin*, $C_{12}H_9N$, untersucht. Zur Darstellung wird das rohe, noch nicht mit Lösungsmitteln behandelte Anthracen mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und das Filtrat mit saurem chromsaurem Kali versetzt, der in kaltem Wasser fast unlösliche Niederschlag wiederholt aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt und die Basis aus dem in schönen orangegelben Säulen oder Nadeln krystallisirenden Salze mit Ammoniak abgeschieden, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das A. bildet farblose Blättchen oder breite Nadeln, verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, schmilzt bei 107°, sublimirt bei derselben Temperatur in Blättchen und destillirt oberhalb 360° unverändert. Es löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, etwas reichlicher in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether. Ist sehr beständig. Die freie Basis sowie ihre Salze verursachen selbst in ganz verdünnten Lösungen auf der Haut heftiges Brennen, der Staub derselben reizt in geringster Menge zu heftigem Niesen. Die Formel des A. muss verdoppelt oder verdreifacht werden, da die Zusammensetzung der Salze zeigt, dass verschiedene Reihen bestehen, die sich durch ihren Säuregehalt unterscheiden. Die Salze sind alle gelb oder orange, krystallisiren leicht, sind meist leicht löslich in Wasser; die sehr verdünnten, im durchgehenden Lichte farblosen Lösungen besitzen im reflectirten Lichte eine schön blaue Färbung, welche um so mehr in eine grüne übergeht, je concentrirter die Lösung wird, bis bei stark gelb gefärbter Flüssigkeit die Fluorescenz fast ganz verschwindet. Das salzsaure u. das schwefelsaure Salz krystallisiren in grossen orangegelben Säulen; das salzsaure Salz gab nach dem Trocknen sowohl über Schwefelsäure als in höherer Temperatur weniger Chlor, als $C_{12}H_9N,HCl$ entspricht, das schwefelsaure mehr Schwefelsäure, als $(C_{12}H_9N)_2H_2SO_4$ verlangt. *(J. pr. Ch. [2] II. 183; Ber. ch. Ges. III. 746.)* — **H. Höhn**, Darstellung und Constitution des Hyoscyamins. *(N. Jahrb. Pharm. XXXIII. 251; C.-Bl. 1870. 210. *553).*

L. Raab glaubt ein neues Kohlensulphid, *Pentakohlensulphid* C_5S_2, aufgefunden zu haben. Natrium bedekt sich in Schwefelkohlenstoff mit einer Anfangs gelblichen, zuletzt schwarzen Kruste, die sich durch Schütteln ablösen lässt. Diese Krusten, die Natriumverbindung, lösen sich in Wasser und Weingeist leicht mit rother Farbe und zerfliessen an der Luft; die wässrige Lösung färbt die Haut braun; Chlor, Salzsäure (und andere Säuren) fällen aus der wässrigen Lösung einen gelblich-braunen, später rothbraun werdenden Körper, unter Entwickelung eines höchst übelriechenden Gases; die mit Chlor behandelte Lösung entwickelt jedoch auf Zusatz von Salzsäure dieses Gas nicht; die überstehende Flüssigkeit ist stark gelb und besitzt einen eigenthümlichen Geruch; nach dem

Auswaschen und Trocknen ist der Niederschlag rothbraun, beginnt bei 135° zu schmelzen, entwickelt dabei einen eigenthümlichen Geruch, erstarrt beim Erkalten wieder zu einer schwarzen, an dünnen Kanten roth durchscheinenden, spröden Masse. Bei 150° sublimiren unter Entwicklung höchst widerlich riechender gelber Dämpfe goldgelbe Tröpfchen, die sich in kaustischen Alkalien mit rother Farbe lösen, dagegen nicht in Schwefelkohlenstoff, in Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen der Substanz mit Kalium bildet sich unter Ausscheidung von Kohle Schwefelkalium. Salpetersäure oder Königswasser lösen die Substanz zu einer gelben Flüssigkeit, die mit Chlorbarium einen weissen Niederschlag giebt, und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand lässt, der sich beim Erhitzen schwärzt; das mit Salzsäure versetzte Ammoniaksalz schwärzt metallisches Silber. Die ursprüngliche Substanz löst sich auch in Cyankalium und in schwefligsaurem Natron und wird aus den Lösungen durch Säuren wieder abgeschieden. Gef. [wie?] 47,73 p. c. Ɵ und 52,27 S, ber. 48,38 Ɵ und 51,62 S. *(N. Rep. Pharm. XIX. 449.)* — **Odet** u. **Vignon**, Neues Verfahren zur Darstellung des Salpetersäure-Anhydrids. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 255; C.-Bl. 1870. 1 * 206.)* — **E. Johannsen** hat das *Verhalten des Platinchlorids gegen Kalk- und Barytwasser* untersucht. Platinchlorid wurde mit so viel Kalkwasser, dass mehr als alles Platin gefällt werden konnte, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt und dabei ein fast weisses Salz von constanter Zusammensetzung erhalten; es enthielt auf 2 Pt 2 Ca, 1 Ca, 50,7 HO (ber. 14,88 p. c. CaO, 52,58 Pt, 9,42 Cl, 16,74 HO, 8,50 O; gef. 15,11—15,49 p. c. CaO, 52,39—52,70 Pt, 9,23—9,42 Cl, 15,98 u. 16,35 HO, 8,66 O). Bei der Analyse wurden alle Bestandtheile direct bestimmt; ungefähr die Hälfte des Sauerstoffs entwich beim Erhitzen des Salzes in einer Kohlensäureatmosphäre, der Rest des Sauerstoffs wurde nach Verdrängung der Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure im Wasserstoffstrome reducirt. F. Döbereiner und Weiss ertheilten dem Herschel'schen Sonnensalze die Formel $2(CaO\,3PtO_2 + 12HO) + 3CaCl$, doch giebt D. an, dass es keine ganz constante Zusammensetzung habe. — In ähnlicher Weise wurde das Barytsalz erhalten; es ist rein gelb und die Fällung des Platins erfolgt viel vollständiger (die Flüssigkeit wird farblos) als durch Kalk; in weniger directem Sonnenlichte bildet sich der Niederschlag langsamer und setzt sich grösstentheils in harten, warzenförmigen Krystallen ab. Das Salz enthielt 4 Pt, 4 Ba, 2 Cl, 10 O, 11 HO, (gef. 42,40—43,07 p. c. Pt, 7,35—7,68 Cl, 10,64—11,02 HO, 32,84—34,11 BaO; ber. 43,03 p. c. Pt, 7,71 Cl, 10,76 HO, 33,27 BaO). Genügt das Barytwasser nicht zur völligen Fällung des Platins, so ist das Salz dunkler und enthält 5 Pt, 5 Ba, 3 Cl, 12 O, 13 HO (gef. 42,34—42,70 p. c. Pt, 8,93—9,12 Cl, 10,00—10,24 HO, 33,28—33,61 BaO; ber. 42,85 Pt, 9,19 Cl, 10,11 HO, 33,07 BaO). Erwärmt man Platinchlorid unter Abschluss der atmosphärischen Kohlensäure mit einer zur Fällung des Platins ungenügenden Menge Kalkwasser, so enthält der Niederschlag um so mehr Platin und Chlor und um so weniger Kalk und Wasser, je grösser der Zusatz von Platinchlorid zum Kalkwasser war (gef. 53,85 p. c. Pt, 4,45 Cl, 16,22 CaO; 54,40 Pt, 4,66 Cl, 16,12 HO, 15,74 CaO; 60,46 Pt, 6,73 Cl, 13,76 HO, 9,18 CaO). Aehnlich verhält sich Barytwasser; die Niederschläge enthielten 42,71—48,64 Pt, 4,75—9,15 Cl, 9,05—11,58 HO, 27,28—34,26 BaO. Ob in allen diesen Niederschlägen das Chlor an Calcium und Barium oder an Platin gebunden ist, lässt sich schwer entscheiden. Dass die Lösung des Kalksalzes in Salpetersäure mit Salmiak erst allmälig einen Niederschlag giebt, braucht nicht dafür zu sprechen, dass das Chlor an Calcium gebunden ist (Döbereiner), denn wahrscheinlich geht das Salz als solches in die salpetersaure Lösung und wird erst allmälig durch Salmiak zersetzt. Auch dass man dem Salze so viel Sauerstoff entziehen kann, als dem Gehalte desselben an Platinoxyd entspricht, lässt die Annahme nicht zu, dass Platinoxyd vorhanden sei; denn Chlorplatinkalium giebt beim Erhitzen mit Kalk auch Sauerstoff ab. Um die Constitution des Kalksalzes zu ermitteln, wurde es drei Tage lang unter Wasser mit Kohlensäure behandelt; auf 1 At Cl enthielt die Lösung 2,223—3,48 CaO und der getrocknete Rückstand 68,39 p. c. Pt, 4,23 Cl, 4,12 CaO, 23,26 O u. HO, während das ursprüngliche Salz 52,62 Pt, 9,33 Cl, 15,24 CaO u. 22,81 O u. HO enthielt. Ganz ähnlich verhielt sich ein durch Wärme erhaltenes Bariumsalz. Demnach wird das Chlor kräftiger als das Calcium und Barium vom Platin zurückgehalten. Ob aber das Chlor an das Platin gebunden ist, lässt sich hieraus nicht ersehen, da der Calcium- und Bariumrückstand hinreicht, alles Chlor zu binden. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 204.)* — **A. Cahours** u. **H. Gal**, Neue Platinderivate der Phosphorbasen. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 223; C.-Bl. 1870. 323.)* — **Weppen** bestätigt die Angaben von A. Bettendorff *(Ztschr. Ch. [2] V. 492)*, dass man mittels Zinnchlorür *Arsen* auch in Antimon, Schwefelantimon und Brechweinstein *nachweisen* könne. *(Arch. Pharm. CXCIII. 110.)* — **F. Zirkel** hat *mikroskopischen Tridymit*, dessen Merkmale er beschreibt, in einer Anzahl von Gesteinen aufgefunden. Das Mineral scheint den älteren Massengesteinen überhaupt fremd und unter den jüngeren in den verhältnissmässig basischeren nicht zugegen zu sein. Es findet sich vorzugsweise in Trachyten mit Sanidin und kieselsäurereichen Plagioklasen, gesellt sich mehr der Hornblende als dem Augit zu und wurde bisher, wie der Quarz, noch nicht mit Olivin zusammengefunden. *(Pogg. Ann. CXL. 492.)* — **H. Ludwig** hat einen *haarförmigen Alaun* vom Boschjemansflusse analysiren lassen und für ihn die Formel $(H_4NO,SO_3 + MnO,SO_3 + 6HO) + (H_4NO,SO_3 + Al_2O_3,3SO_3$

+ 24 HO) + 6 (MnO,SO_3 + $Al_2O_3,3SO_3$ + 24 HO) aufgestellt (gef. 1,007 p. c. H_3N, 7,442 MnO, 10,470 Al_2O_3, 35,900 SO_3, 46,993 HO, Spuren FeO, CaO, MgO; ber. 0,992 H_3N, 7,251 MnO, 10,519 Al_2O_3, 35,016 SO_3, 46,222 HO). Dieser Alaun war von weissem, dickfasrigen *manganhaltigen Bittersalze* begleitet, welches nach Vf. die Formel (MnO,SO_3 + MgO,SO_3 + 6 HO) + (MgO,SO_3 + 7 HO) + 2(MgO,SO_3 + 6 HO) + (MgO,SO_3 + $Al_2O_3,3SO_3$ + 24 HO) hat; (gef. 3,62 p. c. MnO, 11,27 MgO, 6,10 Al_2O_3, 36,28 SO_3, 0,32 SiO_2, 43,62 HO; ber. 3,59 MnO, 10,12 MgO, 5,22 Al_2O_3, 36,44 SO_3, 44,63 HO). *(Arch. Pharm. CXCIII. 97.)* — **C. Nöllner** hat ein neues, beim Aufsuchen von Salzlagern in der Nähe von Lüneburg erbohrtes Mineral, *Lüneburgit* (2 MgO,HO,PO_5) + ($MgOBoO_3$) + 7 HO analysirt (gef. 25,3 p c. MgO, 29,8 PO_5, 12,7 BoO_3, 32,3 HO; ber. 25,10 MgO, 29,83 PO_5, 14,82 BoO_3, 30,25 HO). Ausserdem enthält der L. noch etwa 0,7 p. c. $BoFl_3$, welches beim Glühen entweicht, und Spuren von Salzen des in der Nähe befindlichen Salzlagers. *(N. Rep. Pharm. XIX. 484.)* — **H. Ludwig** hat 2 Sorten *Manganbraun* und 1 Sorte *Wad* aus Thüringen in Hinsicht auf ihre Verwendbarkeit zur Denaturirung des Viehsalzes analysirt und in denselben 0,12—0,93 p. c. Arsensäure, bis 3,55 Kupferoxyd, bis 0,70 Kobaltoxydul, Spuren Antimon und 0,49—1,54 Baryt gefunden. *(Arch. Pharm. CXCIII. 101.)* — **A. v. Planta-Reichenau** hat die *Therme von Ragaz-Pfäffers* aufs Neue untersucht, wobei sich ergab, dass sich die Zusammensetzung und sonstige Beschaffenheit der Quelle seit den frühesten Zeiten nicht verändert hat Das Wasser schmeckt wie warmes destillirtes Wasser, doch nicht unangenehm. Temperatur im Bassin des neuen Stollens 37,5°C, Dichte 1,0003. Es enthielt in 10000 Thl.:

Schwefels. Kali	0,0746	Kohlen. Kalk	1,3064
„ Natron	0,3294	„ Magnesia	0,5306
Chlorlithium	0,0020	„ Strontian	0,0152
Chlornatrium	0,4934	„ Baryt	0,0064
Jodnatrium	0,0001	„ Eisenoxydul	0,0172
Bromnatrium	0,0002	Phosphors. Thonerde	0,0091
Bors. Natron	0,0038	Kieselsäure	0,1408
Kohlens. Natron	0,0613	Rubidium, Cäsium, Thallium	Spuren

im Ganzen 2,9905 feste Theile (2,9500 direct bestimmt), ausserdem im Pfunde (7860 Gran) 0,7461 Gran halbfreie und freie Kohlensäure. Aus dem Wasser, das mit der Luft in Berührung gewesen war, liessen sich auf 10 Liter 119,2 C.-C. Gas auskochen, welches aus 16,43 p. c. CO_2, 24,24 O u. 59,33 N bestand. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 161.)*

Nach **v. Schroff** enthalten die unreifen Früchte der einjährigen Coniumpflanze das *Coniin* in geringster Menge, mehr davon enthalten die vollkommen reifen Früchte der (zweijährigen) Pflanze, am meisten die unreifen, in ihrer Entwicklung aber bereits vorgeschrittenen u. der Reife nahen Früchte der zweijährigen Pflanze. *(N. Rep. Pharm. XIX. 463.)* — **C. am Ende** hat *Cortex Esenbeckiae fabrifugae* Martius untersucht. Die Rinde wurde wiederholt mit Weingeist in der Wärme ausgezogen, der Auszug verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt u. die Lösung mit essigsaurem Blei gefällt. Der in Wasser unlösliche Antheil enthielt Chlorophyll u. (zwei) harzartige Substanzen; der Bleiniederschlag enthielt ein Glykosid, das sich in seinen Lösungsverhältnissen von der Chinovasäure unterschied u. vom Vf. *Esenbecksäure* genannt wird. In dem Filtrate vom Bleiniederschlage befanden sich Zucker, Extractivstoffe und ein stickstoffhaltiger basischer Körper, *Esenbeckin*. *(Arch. Pharm. CXCIII. 112.)* — **A. Casselmann** hat die *Früchte des Seidelbastes* untersucht. Das fette Oel derselben hat bei 15° eine Dichte von 0,8903, löst sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, wenig in Alkohol, wird bei —16° noch nicht fest, trocknet auf Holz. Durch Digestiion mit Alkohol lässt sich ihm der scharfe Stoff entziehen. Die durch Verseifen aus ihm gewonnenen Säuren erstarren bei —20° nicht, enthielten eine Spur flüchtiger Fettsäure und bestanden aus einem Gemenge von Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Leinölsäure. Aether entzog dem Presskuchen u. A. ein Harz (Glykosid?), Alkohol von 95 p. c. einen harzartigen Körper, welcher nach der Behandlung mit 70 proc. Alkohol eine vom Daphnin verschiedene Substanz, *Coccognin*, hinterlässt, die aus siedendem Alkohole in sternförmig gruppirten, farblosen, seidenglänzenden, mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Es löst sich leicht in Alkohol, wenig in heissem, nicht in kaltem Wasser und nicht in Aether; die Lösung reagirt neutral. Alkalien lösen es mit gelber Farbe; die Lösung wird beim Stehen, schneller beim Erwärmen, rothbraun. Bleizucker bringt keine Veränderung hervor, Bleiessig beim Erwärmen einen gelben Niederschlag. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt das C., wie es scheint, unverändert; es schmilzt beim Erhitzen zu einer farblosen Flüssigkeit und verflüchtigt sich dabei mit dem Geruche noch Tonkasäure und Weichselholz. In 100 Thl. enthielten die getrockneten Seidelbastfrüchte Spuren ätherisches Oel, 31 fettes Oel, 3,58 in Aether lösliches Harz und Wachs, 0,32 in Alkohol lösliches scharfes Harz, 0,38 Coccognin, 19,5 Proteïnstoffe, 32,37 Schleim, Gummi, Pflanzensäuren (namentlich Aepfelsäure), Bitterstoffe, Farbstoffe und Cellulose, 5,46 Mineralsubstanz, 7,39 Wasser. *(N. Jahrb. Pharm. XXXIII. 302.)* — **H. Spirgatis** hat das *Harz der Tampico-Jalape*, das *Tampicin*, untersucht.

Es wird aus der mit Wasser erschöpften Wurzel mit Alkohol ausgezogen, mit Wasser ausgekocht und in alkoholischer Lösung mit Kohle entfärbt. Es ist dem Convolvulin ähnlich, durchscheinend, farblos oder schwach gelblich, spröde, geruch- und geschmacklos, in Alkohol, aber auch in Aether löslich, die Lösungen reagiren sauer. Starke Basen verwandeln das Harz unter Aufnahme von Wasser in die *Tampicinsäure*, Säuren spalten es in Zucker und *Tampicolsäure*. Essigsäure löst das Harz, zersetzt es aber nicht, selbst nicht beim Kochen. Die alkoholische Lösung wird fast durch keines der gewöhnlichen Metallsalze verändert. Es schmilzt bei 130° und zersetzt sich dabei; auch längeres Erhitzen auf 100° verträgt das Harz nicht. Das bei 100° im Vacuum getrocknete Harz hat die Formel $C_{34}H_{54}O_{14}$ (gef. 59,45 p. c. C und 7,94 H; ber. 59,48 C und 7,87 H). — Die Tampicinsäure, $C_{34}H_{60}O_{17}$, ist der Convolvulinsäure sehr ähnlich. Man löst das Harz in warmem Barytwasser, fällt den Baryt mit Schwefelsäure, die Schwefelsäure mit essigsaurem Blei, behandelt mit Schwefelwasserstoff und dampft die wässerige Lösung wiederholt ab. Die Säure ist amorph, gelblich, glänzend, durchscheinend, spröde, geruchlos, von säuerlich-bitterlichem Geschmacke, hygroskopisch, in Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Aether kaum in Spuren. Zersetzt die kohlensauren Alkalien. Die Salze der alkalischen Erden, des Kupfers, Silbers, Cadmiums, Zinks und Platinchlorids verändern die wässerige Lösung nicht; Bleizucker und Sublimat geben weisse Trübungen, Bleiessig einen weissen, voluminösen, flockigen Niederschlag (gef. 55,18 p. c. C und 8,06 H; ber. 55,14 C und 8,11 H). — Die Tampicolsäure, $C_{16}H_{32}O_{3}$, erhält man durch Digestion der Tampicinsäure, leichter noch des Harzes mit verdünnter Säure. Die gelblichen Flocken werden mit Wasser gewaschen und unter Wasser geschmolzen, in weingeistiger Lösung mit Kohle entfärbt und aus wässrigem Weingeist umkrystallisirt. Sie ist der Convolvulinolsäure sehr ähnlich. Bildet weisse Büschel mikroskopischer Nadeln, ist geruchlos, von etwas scharfem Geschmacke, leicht in Alkohol, schwerer in Aether löslich, schmilzt zu einer schwach gelblichen, öligen, bei Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; entwickelt beim Erhitzen unter Abschluss der Luft einen weissen, die Schleimhäute heftig reizenden Rauch und hinterlässt etwas Kohle. Die alkoholische Lösung zersetzt die kohlensauren Alkalien (gef. 70,57 p. c. C und 11,86 H, ber. 70,59 C und 11,77 H). Ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich; die Salze der Erdalkalimetalle und der schweren Metalle meist schwer- oder unlöslich. Das Natriumsalz, $C_{16}H_{31}NaO_{3}$, bildet weisse mikroskopische Nadeln oder Blättchen (gef. 65,11 p. c. C, 10,68 H, 7,75 Na; ber. 65,31 C, 10,54 H, 7,82 Na). Der Aethyläther, $C_{16}H_{31}(C_2H_5)O_3$, besteht aus durchscheinenden rhombischen Tafeln (gef. 72,05 C u. 12,03 H; ber. 72,00 C u. 12,00 H). — Die Wirksamkeit des Tampicins soll der des Jalapenharzes ähnlich sein. *(N. Rep. Pharm. XIX. 452.)* — **D. Hanbury**, Ueber die Stammpflanze der Tampico-Jalape, Ipomoea simulans *(a. a. O. 460.)* — ***A. v. Planta-Reichenau**, Die Iva (Achillea moschata). *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 145.)* — **C. Weinhold** hat den *Darmstein eines Pferdes* analysirt. Derselbe war krystallinisch und bestand aus 12,79 p. c. organischer Substanz, 30,82 Wasser, 52,93 phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, 0,47 an organische Säuren gebundener Magnesia, 1,02 Quarzsand (Summa 98,13). Rechnet man das Wasser zu der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia, so ergiebt sich für diese die Formel $H_4NO, 2\,MgO, PO_5 + 7HO$. *(Arch. Pharm. CXCIII. 136.)* — **E. Pfeiffer** hat auf *ranziger Butter* ein dichtes Netz von Pilzen gefunden. *(Arch. Pharm. CXCIII. 145.)* — **E. Scheitz** berichtet, dass gekochter *Laberdan* 24—30 St. nach dem Kochen zu *leuchten* angefangen hatte *(a. a. O. 147.)* — **E. Gressler**, Anlage- und Betriebskosten sowie Reingewinn von Mineralwasseranstalten. *(N. Jahrb. Pharm. XXXIII. 280.)*

Ueber organische Quecksilberverbindungen.

I. Ueber Quecksilberdiphenyl; von Eugen Dreher und Rob. Otto.*

Quecksilberdiphenyl, $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!Hg$, wird dargestellt durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Brombenzol nach:

$$2\,C_6H_5Br + Na_2Hg = (C_6H_5)_2Hg + 3\,NaBr.$$

Letzteres wird mit dem gleichen Volumen zwischen 120 u. 140° siedenden wasserfreien Steinkohlentheeröles vermischt und mit überschüssigem teigigen Amalgam 12—18 Stunden lang am Rückfluss-

*) Vergl. C.-Bl. 1869. 811.

kühler zum Sieden erhitzt, oder man setzt (wie FRANKLAND und DUPPA bei der Darstellung des Quecksilberäthyls verfuhren) ungefähr 1/10 Vol. von der Bromverbindung Essigäther zu. Nach der Reaction fügt man zur vollständigen Lösung des Quecksilberdiphenyls Benzol zu und filtrirt siedend heiss von dem unlöslichen Bromnatrium ab. Die Verbindung erscheint nach dem Erkalten in Krystallen und aus der Mutterlauge erhält man noch eine zweite Krystallisation. Durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren reinigt man den Körper. Kleine, weisse, glasglänzende, asbestartige, spröde Nadeln, oder weisse rhombische Prismen, im Lichte gelb werdend, geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwieriger in Aether und siedendem Weingeiste, wenig löslich in kaltem Alkohol; Schmelzpunkt 120°, sublimirt später unzersetzt, mit Wasserdampf etwas flüchtig, siedet weit über 300° und destillirt unter theilweiser Zersetzung in Quecksilber, Benzol, Diphenyl und Abscheidung von Kohle über. Die Analyse ergab: 40,3 Θ, 3,0 H, 56,0 Hg; 39,9 Θ, 2,9 H; 55,9 Hg; ber. 40,7 Θ, 2,8 H, 56,5 Hg.

In Salzsäuregas verwandelt sich das Quecksilberdiphenyl unter Wärmeentwickelung schnell in Benzol und Quecksilberchlorid; ebenso wirkt wässrige concentrirte Salzsäure; Jodwasserstoffsäure und mässig concentrirte Schwefelsäure bilden Benzol, Quecksilberjodid und Quecksilberoxyd. Concentrirte oder rauchende Salpetersäure scheidet Kohle ab und bildet salpetersaures Quecksilberoxyd, sowie Nitroderivate des Benzols. — Werden grössere Mengen rasch erhitzt, so destillirt nur ein Theil unzersetzt, ein anderer zerlegt sich in Kohle, Benzol, Diphenyl und Quecksilber. Eine vollständige Zerlegung in letzterem Sinne tritt ein, wenn man die Dämpfe durch eine mit Bimssteinstücken gefüllte glühende Röhre leitet. In der Röhre schied sich bei einem solchen Versuche Kohle ab und in der Vorlage sammelte sich eine gelblich gefärbte Flüssigkeit an, im Wesentlichen eine Auflösung von Diphenyl in Benzol; letzteres destillirte durch gelindes Erwärmen ab und der Rückstand ergab nach dem Reinigen die Formel des Diphenyls $(\Theta_6H_5)_2$ (gef. 93,1 Θ, 6,6 H; ber. 93,5 Θ, 6,5 H), dessen Schmelzpunkt zu 69° gefunden wurde (FITTIG 175); derselbe wurde auch zur Constatirung seiner Identität nach FITTIG's Verfahren in Diphenyldibromür, $(\Theta_6H_4Br)_2$, übergeführt, dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit FITTIG's Angaben bei 164° gefunden wurde. Es krystallisirte aus Benzol in hübschen, weissen, glänzenden, concentrisch gruppirten Prismen.

Zur Erklärung der Entstehung des Diphenyls neben Benzol aus dem Quecksilberdiphenyl waren die Vf. Anfangs geneigt anzunehmen, dass bei der Destillation zunächst ein Zerfallen in Quecksilber und Diphenyl einträte, und dass sich dieses dann *theilweise* weiter in Benzol und Kohle zerlege, etwa nach $3(\Theta_6H_5)_2 = 5\Theta_6H_5 + 6\Theta$, allein ein Versuch, das Diphenyl selbst durch Erhitzen in Benzol und Kohle umzuwandeln, ergab ein negatives Resultat, und andererseits hat BERTHELOT gezeigt, dass das Diphenyl, wenn es in einer mit Wasserstoff gefüllten und zugeschmolzenen Röhre zum Rothglühen erhitzt wird, theilweise unter Bildung von Benzol und Chrysen zerfällt. Da nun Chrysen nicht unter den Zersetzungsproducten des Quecksilberdiphenyls nachgewiesen werden konnte, so müsste man aus beiden Gründen annehmen, dass das Diphenyl nur ein secundäres Zersetzungsproduct sei und das Benzol primär aufträte. Dass sich aus Benzol bei lebhafter Rothgluth unter Austritt von Wasserstoff Diphenyl bildet, hat schon BERTHELOT gezeigt und BRÖNNER hat neuerdings im Einklange hiermit nachgewiesen, dass das Benzol im Entstehungszustande eine noch grössere Neigung besitzt in Diphenyl überzugehen, als wenn es bereits fertig gebildet ist. Demnach denken sich die Vf. die Zersetzung derart, dass sich erst Quecksilber, Benzol und Kohle bildet nach: $3(\Theta_6H_5)_2Hg = 3Hg + 5\Theta_6H_6 + 6\Theta$ und dass das Benzol im Entstehungszustande weiterhin theilweise in Wasserstoff und Diphenyl übergeht: $2\Theta_6H_6 = (\Theta_6H_5)_2 + 2H$. Zwar könnte man auch annehmen, dass sich die Verbindung erst nach $(\Theta_6H_5)_2Hg = Hg + \Theta_6H_6 + \Theta_6H_4$, also in Quecksilber, Benzol u. Phenylen zersetze, und dass letzteres als unter den gegebenen Bedingungen nicht existenzfähig wieder nach $4\Theta_6H_4 = (\Theta_6H_5)_2 + \Theta_6H_6 + 6\Theta$ zerfalle. Doch halten die Vff. diese Zersetzung für weniger wahrscheinlich und geben der ersteren als der einfacheren den Vorzug.

Durch *Einwirkung von Schwefel* auf Quecksilberdiphenyl erhält man Schwefelquecksilber und schwefelhaltige Abkömmlinge des Phenyls, unter denen *Phenyldisulphür* und *Phenylsulphhydrat* mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Man erhitzt in einer kleinen weithalsigen Retorte äquivalente Mengen beider Substanzen bei lose angefügter grosser Vorlage, bis an einer Stelle Schwärzung beginnt und entfernt dann rasch die Flamme. Nach Vollendung der Reaction treibt man das noch nicht Ueberdestillirte vollends in den Kolben; in der Retorte bleibt HgS und Kohle zurück. Das Destillat löst man in Alkohol, fügt Kali hinzu, kocht am Rückflusskühler mit gefälltem Quecksilberoxyde (um etwa vorhandenen freien Schwefel abzuscheiden, und das im Destillate enthaltene Thiophenol [Phenylsulphhydrat] $(\Theta_6H_5)H.S$ in die in heissem Alkohol auflösliche Quecksilberverbindung $(\Theta_6H_5)_2HgS_2$ umzuwandeln). Beim Erkalten der siedend-heiss

filtrirten Flüssigkeit schei det sich dann $(C_6H_5)_2HgS_2$ in hübschen weissen, im Lichte grau werdender Blättchen aus (übereinstimmend mit VOGT's Angaben) (gef. 34,9 C, 2,8 H, 47,6 Hg; ber. 34,5 C, 2,4 H, 47,8 Hg). Mit Salzsäure übergossen giebt die Verbindung $HgCl_2$ und Thiophenol. Die Menge des bei der Einwirkung von Schwefel sich bildenden Thiophenols ist nur gering; das hauptsächlichste Product ist Phenylsulphür $(C_6H_5)_2S$, welches beim Eindunsten der von $(C_6H_5)_2HgS_2$ abfiltrirter alkoholischen Lösung ölförmig zurückbleibt und durch Waschen mit Wasser und Destilliren vollends gereinigt werden kann. Dasselbe besass, wie es die Vff. erhielten, alle Eigenschaften, welche STENHOUSE angegeben. Farblose, stark lichtbrechende, aromatisch, zugleich etwas lauchartig unangenehm riechende, ungefähr bei 290—295° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und heissem Alkohol, daraus durch Wasser ölförmig abzuscheiden; die alkaholische Lösung wurde nicht gefällt durch $HgCl_2$ und $NAgO_3$; $PtCl_4$ erzeugt einen flockigen braunen, bald harzig werdenden Niederschlag; rauchende Schwefelsäure giebt eine rothe, beim Erwärmen schön purpurfarbene, bei starkem Erhitzen grünlich-schwarze Lösung; durch Wasser verschwindet die Reaction augenblicklich; die wässrige Lösung giebt mit Bariumcarbonat ein lösliches Barytsalz. Die Analyse des Sulphürs ergab 17,2 S (ber. 17,2 S). Die Entstehung des Phenylsulphürs könnte einfach durch $(C_6H_5)_2Hg + S_2 = HgS + (C_6H_5)_2S$ erklärt werden. Allein man könnte auch annehmen, dass sich zunächst die Quecksilberverbindung des Thiophenols $(C_6H_5)_2HgS_2$ bilde und dass diese dann weiterhin in Schwefelquecksilber und Phenylsulphür zerfalle:

$$(C_6H_5)_2HgS_2 = (C_6H_5)_2S + HgS.$$

Allein Mehreres spricht dagegen, sowie auch namentlich ein von den Vff. ausgeführter directer Versuch, welcher ergab, dass $(C_6H_5)_2HgS_2$ beim Erhitzen für sich nicht in Schwefelquecksilber und Sulphür, sondern in Hg und Disulphür zerfällt. (s. u.)

Lässt man *Jod* auf in Alkohol oder Schwefelkohlenstoff gelöstes Quecksilberdiphenyl einwirken, so zerfällt dasselbe zunächst nach $(C_6H_5)_2Hg + 2J = (C_6H_5)J + (C_6H_5)JHg$, also in Jodphenyl und *Quecksilbermonophenyljodür*. Bei weiterer Einwirkung des Jods wird dann letzteres nach $(C_6H_5)HgJ + 2J = HgJ_2 + (C_6H_5)J$, d. i. in Quecksilberjodid und *Jodphenyl* zerlegt, so dass als Endproducte der Einwirkung nur Jodphenyl und Quecksilberjodid resultiren.

Quecksilbermonophenyljodür $(C_6H_5)HgJ$ (gef. 31,2 J, ber. 31,4 J); schöne, weisse, atlasglänzende rhombische Täfelchen, im Lichte nicht zersetzt werdend; Schmelzpunkt 265—266°; geruchlos, völlig unlöslich in Wasser, so gut wie unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, leichter löslich in heissem Benzol, Chloroform, noch leichter in Schwefelkohlenstoff. Sublimirt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt theilweise unzersetzt, theilweise unter Abscheidung von Quecksilberjodid.

Jodphenyl $(C_6H_5)J$. Gleicht in allen Eigenschaften dem bekannten von KEKULÉ durch Erhitzen von Benzol, Jod, Jodsäure und Wasser dargestellten und beschriebenen Jodbenzól; bildet eine farblose, im Lichte sich rasch röthlich färbende, angenehm riechende Flüssigkeit, ebenso beständig, wie die entsprechende Brom- und Chlorverbindung.

Analog wirkt *Brom* ein: es bildet sich bei Einwirkung von 2 At. Brom auf Quecksilberdiphenyl 1 Mol. Brombenzol und *Quecksilbermonophenylbromür*; bei Einwirkung von 4 At. Brom entsteht Quecksilberbromid und Brombenzol. *Quecksilbermonophenylbromür* $(C_6H_5)HgBr$ (gef. 22,5 Br, 55,9 Hg; ber. 22,4 Br, 56,0 Hg). Schöne, weisse, rhombische Täfelchen von Atlasglanz, Schmelzpunkt 291°, unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in siedendem Benzol. — Das bei der Reaction auftretende Brombenzol ist identisch mit dem direct aus dem Benzole durch Einwirkung von Brom entstehenden Producte: Siedepunkt 152—154°.

Durch *trocknes Chlor* wird das Quecksilberdiphenyl in *Quecksilbermonophenylchlorür*, Chlorbenzol und Quecksilberchlorid zerlegt. *Quecksilbermonophenylchloür* $(C_6H_5)HgCl$ (gef. 11,3, ber. 11,4 Cl). Gleicht im Aeusseren den entsprechenden Brom- und Jodverbindungen; weisse, im Lichte nicht veränderliche Nadeln, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirend; bei 250° schmelzend; rhombische, nicht in Wasser, kaum in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in grossen Mengen heissen Benzols lösliche Täfelchen von schönem Atlasglanz.

Aus Quecksilberdiphenyl und *Quecksilberchlorid* entsteht ebenfalls *Quecksilbermonophenylchlorür*, wenn man gleiche Volumina beider in Weingeist in einer geschlossenen Röhre auf 100—110° erhitzt nach:

$$(C_6H_5)_2Hg + HgCl_2 = (C_6H_5)HgCl.$$

Ganz ebenso leicht lassen sich auch Quecksilbermonophenylbromür und Quecksilbermonophenyljodür durch Erhitzen von gleichen Mol. Quecksilberdiphenyl und Quecksilberbromid resp. Quecksilberjodid erhalten.

Eine concentrirte Lösung von *unterchloriger Säure* wirkt auf Quecksilberdiphenyl wie freies Chlor. Es entsteht Chlorbenzol und $(C_6H_5)HgCl$ neben $HgCl_2$.

Folgende Reactionen wurden noch festgestellt:

Nascirender Wasserstoff verwandelt die Verbindung $(C_6H_5)HgJ$ in Quecksilberdiphenyl nach:

$$2(C_6H_5)HgJ + 2H = 2JH + Hg + (C_6H_5)_2Hg.$$

In gleichem Sinne wirkt Natriumamalgam in wasserfreiem Benzol, wo dann an Stelle von Jodwasserstoff Jodnatrium mit entsteht. Dagegen vereinigt sich *freies* Natrium mit dem Quecksilber der Verbindung zu Amalgam, Bromnatrium scheidet sich ab und zugleich entsteht ein brauner, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslicher Körper, wahrscheinlich C_6H_5Na, oder eine Doppelverbindung von diesem mit $(C_6H_5)Hg\ Na$ oder $(C_6H_5)_2Hg$. —

Schwefelkalium in alkoholischer Lösung mit Quecksilberphenylbromür gekocht, wirkt nach:

$$2(C_6H_5)HgBr + K_2S = 2KBr + HgS + (C_6H_5)_2Hg.$$

Die Bildung einer Schwefelphenylverbindung findet nicht statt.

Essigsäurequecksilbermonophenyl $\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_2H_3\Theta\text{-}\Theta\end{matrix}\!\!>Hg$ (gef. 28,6 C, 2,8 H; ber. 28,6 C, 2,4 H). Kleine, weisse, geruchlose, glasglänzende, schief rhombische Prismen, meistens strahlenförmig oder sternförmig zusammengewachsen, Schmelzpunkt 140°, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, concentrirter Essigsäure, Benzol und Alkohol. Entsteht durch Einwirkung von starker Essigsäure auf Quecksilberdiphenyl nach $(C_6H_5)_2Hg + (C_2H_3\Theta)\Theta H = (C_6H_5)(C_2H_3\Theta\text{-}\Theta)Hg + C_6H_6$. Man kocht Quecksilberdiphenyl mit dem mehrfachen Vol. starker Essigsäure am Rückflusskühler, destillirt nach vollendeter Auflösung das Benzol ab und fällt aus dem Rückstande durch Wasser die Quecksilberverbindung. —

Diese Essigsäureverbindung zersetzt sich in wässriger Lösung mit *Salzsäure* oder verdünnter *Schwefelsäure* in Quecksilberchlorid, resp. schwefelsaures Quecksilberoxyd, Benzol und Essigsäure. Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff zerfällt sie in freies Quecksilber, Essigsäure und Benzol nach:

$$(C_6H_5)(C_2H_3\Theta\text{-}\Theta)Hg + H_2 = Hg + C_6H_6 + (C_2H_3\Theta)\Theta H.$$

Mit 4 At. Jod zerlegt sie sich in Quecksilberjodid, Jodphenyl und Essigsäure. Destillirt man die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaction, so geht das Jodphenyl und die Essigsäure mit den Wasserdämpfen über. Vf. nehmen als wahrscheinlich an, dass die Essigsäure nicht unmittelbar entsteht, sondern dass sich erst ein dem Schützenberger'schen Essigsäurechlor entsprechendes Essigsäurejod bildet:

$$(C_6H_5)(C_2H_3\Theta\text{-}\Theta)Hg + 4J = HgJ + C_6H_5J + (C_2H_3\Theta)\Theta J,$$

welches dann bei Gegenwart von Wasser in Jodsäure und Essigsäure zerfällt:

$$10(C_2H_3\Theta)\Theta J + 5H_2\Theta = 8J + J\Theta_5 + 10C_2H_4\Theta_2,$$

und halten sich zu dieser Ansicht durch das Auftreten von Jodsäure für berechtigt. — Wenn man nun 1—2 Mol. Jod einwirken lässt, so entsteht ein schwerer gelber Niederschlag, welcher aber sehr leicht zersetzbar ist: in Alkohol wurde derselbe missfarbig und es spaltete sich grünes Quecksilberjodür, Hg_2J_2, ab, woraus die Vff. schliessen, dass möglichenfalls eine Doppelverbindung, $HgJ_2,(C_6H_5)(C_2H_3\Theta\text{-}\Theta)Hg$, vorlag. — Wird *Schwefelwasserstoff* in die alkoholische Lösung des Essigsäurequecksilbermonophenyls geleitet, so entsteht zuerst ein weisser, schwer löslicher Niederschlag, welcher später grau wird und zuletzt in schwarzes Schwefelquecksilber übergeht; ausserdem Benzol und Essigsäure; rascher noch geht die Reaction vor sich, wenn man die Verbindung mit überschüssigem Ammoniumsulphhydrat im geschlossenen Rohre eine Stunde lang auf 100—110° erhitzt. Die obige weisse Verbindung, welche auf Einwirkung von Schwefelwasserstoff zuerst entstand, wurde nicht näher untersucht. Vielleicht ist es eine Doppelverbindung von unzersetztem Essigsäurequecksilbermonophenyl und Schwefelquecksilber. — In *hoher Temperatur* (bei 150°) verliert die Essigsäureverbindung fortwährend an Gewicht und wird gelblich; doch wurden diese Producte nicht näher untersucht. Bei trockner Destillation aber zersetzte sich die Verbindung (nicht, wie man vermuthen könnte, in Quecksilber, Phenyläther und Essigsäureanhydrid, sondern) unter Abscheidung von Kohle in Quecksilber, Benzol, Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Diphenyl. Wahrscheinlich entsteht erst nach:

$$6(C_6H_5)(C_2H_3\Theta\text{-}\Theta)Hg = 5C_6H_6 + 6C + 3(C_2H_3\Theta)_2\Theta + 6Hg + 3\Theta$$

Benzol, Kohle, Essigsäureanhydrid, Sauerstoff und Quecksilber, und weiterhin geht ein Theil des Benzols unter Wasserstoffabgabe in Diphenyl über. Der Sauerstoff würde dann entweder die Kohle theilweise oxydiren oder sich mit dem frei werdenden Wasserstoffe zu Wasser vereinigen und das Wasser endlich als Essigsäureanhydrid in Essigsäure überführen. — Bei der Destillation der Essigsäureverbindung mit Schwefelsäure entstand ebenfalls kein Phenyläther, sondern ausser Schwefelquecksilber, Benzol, Essigsäure und Essigsäureanhydrid zwei schwefelhaltige Körper, von denen der eine wahrscheinlich Phenylsulphür, $(C_6H_5)_2S$, ist.

Ein *nitrirtes Quecksilberdiphenyl* darzustellen, gelang weder durch Einwirkung von Salpetersäure auf Quecksilberdiphenyl (vergl. oben), selbst nicht bei einer Temperatur von —15° (es zerlegte sich immer der grösste Theil unter Verkohlung), noch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrobrombenzol, welches möglichenfalls nach der Gleichung

$$2C_6H_4(NO_2)Br + Na_2Hg = (C_6H_4[NO_2])_2Hg + 2NaBr$$

hätte reagiren können.

Oxyquecksilberdiphenyl, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\text{-}Hg\text{-}O\\ H\end{matrix}\right> O$ (gef. 23,1 C, 1,7 H; ber. 23,2 C, 2,0 H), entsteht durch Behandlung von Quecksilberdiphenyl mit übermangansaurem Kalium. Eine wässrige Auflösung des letzteren wird mit Quecksilberdiphenyl gekocht, bis zur völligen Entfärbung von dem Mangansuperoxyd und dem unzersetzt gebliebenen Quecksilberdiphenyl abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wobei sich unter Aufbrausen die Verbindung als weisses Pulver abscheidet. Das Filtrat enthält Oxalsäure. Ihre Bildung könnte so vor sich gehen, dass sich zuerst Quecksilberdiphenyl und Phenylen bildet, welch letzteres dann weiter zu Oxalsäure und schliesslich zu Kohlensäure oxydirt würde:

$$(C_6H_5)_2Hg + 2O = (C_6H_5\text{-}Hg\text{-}O)OH + C_6H_4,$$
$$C_6H_4 + 14O = 6CO_2 + 2H_2O.$$

Weisses, geruchloses Pulver, kaum löslich in kaltem, löslicher in heissem Wasser, Alkalien und kohlensauren Alkalien, in letzteren unter Austreibung der Kohlensäure; unzersetzt flüchtig, sublimirt in kleinen, äusserst lockeren, glasglänzenden Krystallen, Schmelzpunkt 251—252°; Dämpfe heftig reizend. . Die Verbindung besitzt einen ausgesprochenen sauren Charakter.

Durch Einwirkung von *unterchloriger Säure* auf Quecksilberdiphenyl entstand nicht, wie etwa nach $(C_6H_5)_2Hg + ClO = (C_6H_5)_2O + HgCl_2$ möglich wäre, *Phenyläther*, sondern es bildete sich unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle nur $HgCl_2$, Chlorbenzol und vorwiegend Quecksilbermonophenylchlorür; hieraus geht hervor, dass Cl_2O wie freies Chlor wirkt.

Der Versuch, durch Einwirkung von *Bromäthylen* Dibenzyl zu erhalten, nach $(C_6H_5)_2Hg + C_2H_4Br_2 = HgBr_2 + (C_6H_5\text{-}CH_2)_2$, gab ebenfalls ein negatives Resultat; man erhielt vielmehr nur das schon ausführlich beschriebene Monophenylquecksilberbromür $(C_6H_5)HgBr$ und ausserdem noch ein Zersetzungsproduct, welches aus dem überschüssigen Bromäthylen zu isoliren nicht gelang. Die Vff. vermuthen, dass dasselbe *Bromäthylphenyl* ist, wonach die Zersetzung nach der Gleichung

$$(C_6H_5)Hg + C_2H_4Br_2 = (C_6H_5)HgBr + C_6H_5\text{-}C_2H_4Br$$

verlaufen würde.

Endlich hatten auch die Versuche zur Darstellung von *Kupfer*- und *Eisendiphenyl* aus Quecksilberdiphenyl keinen Erfolg. Weder durch Zusammenschmelzen mit reducirtem Eisen oder Kupfer, noch durch Erhitzen dieser Körper im geschlossenen Rohre auf 200° bis 8 Stunden lang, trat die erwartete Reaction ein. — Dagegen entstand *Zinkdiphenyl* neben Zinkamalgam durch Destilliren von Quecksilberdiphenyl mit überschüssigem Zink sowie auch beim Erhitzen der Körper im geschlossenen Rohre auf 180°.

Durch Einwirkung von *Phosphorchlorür* auf Quecksilberdiphenyl entsteht wahrscheinlich Triphenylphosphin nach:

$$3(C_6H_5)_2Hg + PCl_3 = 3(C_6H_5)HgCl + (C_6H_5)_3P.$$

(*Ann. Chem. Pharm. CLIV. 93*).

II. Ueber Quecksilberditolyl und Quecksilberdibenzyl, von Eug. Dreher und Rob. Otto.

Quecksilberditolyl, $\begin{matrix}C_6H_4<^{CH_3}\\ \quad\;\; >Hg\\ C_6H_4<_{CH_3}\end{matrix} = (C_6H_4\text{-}CH_3)_2Hg$, — wird durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bromtoluol, $C_6H_4Br\text{-}CH_3$ (Siedep. 182—183°) erhalten, wie das Quecksilberdiphenyl, am besten bei gleichzeitiger Gegenwart von Essigsäure. Schöne weisse, oft mehrere Linien grosse rhombische Täfelchen, mit Perlmutter- bis Diamantglanz; im Wasser vollkommen unlöslich, wenig löslich in kaltem Weingeist, mehr löslich in heissem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Schmelzp. 235°, am Lichte und an der Luft unveränderlich. Anal. 43,7 C, 3,9 H, 51,6 Hg; (ber. 44,0 C, 3,7 H, 52,3 Hg). Es scheint in jeder Beziehung das Analogon des Quecksilberdiphe-

nyls zu sein; durch Kochen mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure u. s. w. zerlegt es sich in Toluol und Quechsilberchlorid, resp. Jodid, resp. schwefelsaures Salz; z. B.:

$$(C_6H_4\text{-}CH_3)_2Hg + 2\,HCl = 2(C_6H_5\text{-}CH_3) + HgCl_2.$$

Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig ein und giebt salpetersaures Salz, sowie Nitroderivate des Toluols. Bei vorsichtigem Erhitzen destillirt es fast unzersetzt über, aber als Dampf durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt es in Kohle, Quecksilber, Toluol und einen ölförmigen Körper, wahrscheinlich Ditolyl, $C_6H_4 <^{CH_3}_{C_6H_4\text{-}CH_3}$.

Mit 2 At. Chlor, Brom und Jod entsteht zunächst *Quecksilbermonotolylchlorür*, -bromür, -jodür und Chlor-, Brom- oder Jodtoluol; durch weitere Einwirkung entstehen Chlor-, Brom- oder Jodsubstitute des Toluols.

Quecksilbermonotolyljodür bildet atlasglänzende, rhombische, bei 220° schmelzende Täfelchen, in Wasser absolut unlöslich, schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in siedendem Benzol, unzersetzt sublimirbar. — Das hierbei zunächst entstehende *Jodtoluol*, $C_6H_4J\text{-}CH_3$, siedet zwischen 200 und 210°, ist eine wasserhelle, lichtbrechende, im Lichte sich bald röthlich färbende, zu grossen rhombischen Tafeln erstarrende Flüssigkeit, von eigenthümlichem, nicht unangenehmen, an Anisöl erinnernden Geruch; schwerer als Wasser. Schmelzpunkt der Krystalle etwas über 20°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser; geht durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) in Toluol und Jodwasserstoff (Jodnatrium) über.

Essigsäure-Quecksilbermonotolyl, $(C_6H_4\text{-}CH_3)\text{-}Hg\text{-}(O\text{-}C_2H_3O)$. Kleine weisse, geruchlose, glasglänzende, rhombische Prismen, bei 153° schmelzend, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Entsteht wie die entsprechend zusammengesetzte Phenylverbindung durch Einwirkung von Essigsäure auf Quecksilberditolyl neben Toluol. Zerfällt beim Erhitzen mit anorganischen Säuren nach:

$$(C_6H_4\text{-}CH_3)\text{-}Hg\text{-}(O\text{-}C_2H_3O) + 2\,HCl = HgCl_2 + C_2H_4O_2 + C_7H_8.$$

Verhält sich gegen Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Jod, wie die entsprechende Phenylverbindung.

Versuche zur Darstellung von *Quecksilberdibenzyl* haben ein negatives Resultat ergeben. Vff. vermuthen, dass diese Verbindung aus dem mit dem Bromtoluol isomeren Brombenzyl etwa nach der Gleichung

$$2(C_6H_5\text{-}CH_2Br) + Na_2Hg = (C_6H_5\text{-}CH_2)\text{-}Hg\text{-}(CH_2\text{-}C_6H_5)$$

entstehen würde. Allein obgleich Bildung von Bromnatrium eintrat, so entstanden doch keine quecksilberhaltigen Abkömmlinge des Benzyls, sondern nur ein quecksilberfreier, bis jetzt nicht näher untersuchter Körper, dessen Geruch an den des Dibenzyls erinnnerte.

(*Ann. Chem. Pharm. CLIV. 171.*)

III. Ueber Quecksilberdinaphtyl; von Rob. Otto.

Ueber diesen Körper, welchen der Vf. schon früher gemeinschaftlich mit Möries (*C.-Bl. 1869. 811*) untersucht hat, theilt der Vf. noch folgendes Nähere mit.

Die Darstellung desselben aus teigigem Natriumamalgam und Monobromnaphtalin in bei 120—140° siedendem Steinkohlentheeröl gelöst, gelingt viel leichter, wenn man nach dem Vorschlage von Frankland und Duppa etwas Essigsäureäther ($^1/_{10}$ Vol. vom Bromnaphtalin) hinzufügt; aus der Benzollösung krystallisirt die Verbindung dann sogleich chemisch rein in kleinen weissen Krystallen. Durch Einwirkung von 2 At. Jod entsteht nicht, wie der Vf. früher angegeben, Quecksilberdinaphtyldijodid, sondern nach der Gleichung

$$(C_{10}H_7)_2Hg + 2\,J = (C_{10}H_7)HgJ + C_{10}H_7J$$

Jodnaphtalin und

Quecksilbermononaphtyljodid, welches aus einem Gemische von Weingeist und Benzol umkrystallisirt, atlasglänzende, biegsame, unter dem Mikroskope als langgestreckte, rhombisch zugespitzte Säulen erscheinende Nadeln bildet; unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff; Schmelzpunkt 185° (gef. 27,4, ber. 28,0 J). Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Erhitzen von Quecksilberdinaphtyl und Quecksilberjodid im geschlossenem Rohre auf 150° eine Stunde lang:

$$(C_{10}H_7)_2Hg + HgJ_2 + 2(C_{10}H_7)HgJ.$$

Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird sie zerlegt nach:

$$2(C_{10}H_7)HgJ + 2\,H = Hg + 2\,HJ + (C_{10}H_7)_2Hg,$$

und eine ganz analoge Reaction (unter Bildung von Jodnatrium) tritt ein unter Anwendung von Natriumamalgam und wasserfreiem Benzol.

Essigsäure-Quecksilbermononaphtyl (schon in der früheren Abhandlung beschrieben) wird in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam nach

$$(C_{10}H_7)\text{-}Hg\text{-}(O\text{-}C_2H_3O) + 2H = Hg + C_2H_4O_2 + C_{10}H_8$$

zerlegt. Das Naphtalin wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser abgeschieden. — Durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium wird die Essigsäureverbindung der Art zerlegt, dass zuerst ein weisser, käsiger, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslicher, nur in heissem Benzol etwas löslicher Niederschlag entsteht, der mit überschüssigem Schwefelammonium erwärmt, in Naphtalin, essigsaures Salz und Schwefelquecksilber zerfällt, so dass das Endresultat

$$(C_{10}H_7)\text{-}Hg\text{-}(O\text{-}C_2H_3O) + H_2S = C_2H_4O_2 + C_{10}H_8 + HgS$$

ist. Hiernach verhält sich diese Verbindung ganz analog der entsprechenden Phenylverbindung Das zuerst entstandene weisse Zwischenproduct hält der Vf. für eine Doppelverbindung von Essigsäure-Quecksilbernaphtyl mit Schwefelquecksilber. — Durch 4At. Jod wird die Essigsäureverbindung wie die entsprechende Phenylverbindung zerlegt:

$$(C_{10}H_7)\text{-}Hg\text{-}(O\text{-}C_2H_3O) + 4J = HgJ_2 + (C_2H_3O)OJ + C_{10}H_7J;$$

das hiernach entstehende Essigsäurejod wird aber gleich wieder unter Bildung von Essigsäure und Jodsäure weiter zerlegt. Bei Anwendung von 2 At. Jod entstand eine nicht näher untersuchte grünlich-gelbe Zwischenverbindung.

Ameisensäure- und Buttersäurequecksilbermononaphtyl. Concentrirte Ameisensäure und Buttersäure wirken auf das Quecksilbernaphtyl in gleicher Weise wie Essigsäure ein; erstere giebt eine ölförmige, die Buttersäure eine krystallisirende Verbindung, welche in Form sehr feiner, zarter, seideglänzender, aus rhombischen Prismen bestehender, geruchloser, bei 200° schmelzender Nadeln erscheint. In kaltem Wasser kaum löslich, reichlicher in heissem Wasser, Alkohol und Buttersäure; ist in ihren Reactionen völlig der entsprechenden Essigsäureverbindung analog.

Quecksilbermononaphtylbromid bildet sich analog durch Einwirkung von Brom auf Quecksilberdinaphtyl (neben Bromnaphtalin) oder durch einstündiges Erhitzen von Quecksilberdinaphtyl mit Quecksilberbromid in geschlossener Röhre auf 120—130°. Atlasglänzende, biegsame, bei 195—196° schmelzende Nadeln, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich. (*Ann. Chem. Pharm. CLIV. 188.*)

IV. Ueber Essigsäure-Quecksilbermonomethyl und Essigsäure-Quecksilbermonoäthyl; von Rob. Otto.

Diese mercurorganischen Verbindungen werden gerade so wie die oben behandelten aus der Gruppe der aromatischen Substanzen durch Einwirkung von Essigsäure unter Bildung von Methyl- und Aethylwasserstoff in analoge Essigsäure-Quecksilberverbindungen übergeführt. Demnach dürfte wohl folgende Reaction als eine allgemeine anzusehen sein.

$$(CH_3)_2Hg + (C_2H_3O)OH = CH_4 + (C_2H_3O\text{-}O)\text{-}Hg\text{-}CH_3.$$

$$(C_2H_5)_2Hg + (C_2H_3O)OH = C_2H_6 + (C_2H_3O\text{-}O)\text{-}Hg\text{-}C_2H_5.$$

Essigsäure-Mercurmonomethyl entsteht, wenn man Essigsäure mit Quecksilberdimethyl (erhalten durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Jodmethyl unter Zusatz von Essigäther (nach Frankland und Duppa) in einem geschlossenen Rohre auf 120—130° erhitzt. Prachtvoll atlasglänzende, oft mehrere Linien grosse, weisse, dünne rhombische Blättchen oder Tafeln, bei 142—143° schmelzend, von eigenthümlich widrigem, lange an der Nase haftendem Geruche, in kochendem Wasser und in kalter Essigsäure so gut wie unlöslich, leichter löslich in siedender Essigsäure und Weingeist, mit Wasserdampf flüchtig. Verhält sich gegen Salzsäure, Schwefelammonium und Jod wie die entsprechenden aromatischen Körper.

Essigsäure-Mercurmonoäthyl wird wie die Methylverbindung dargestellt und gleicht derselben in ihren Eigenschaften vollständig, schmilzt aber bei 178°.

(*Ann. Chem. Pharm. CLIV. 198.*)

Ueber zwei isomere Pentachlorbenzole und Dichlorbenzolchlorid;

von

Rob. Otto.

In einer früheren Mittheilung (*C.-Bl. 1867. 370.*) über die Producte, welche durch Einwirkung von Chlor auf Sulphobenzid entstehen, gedenkt der Vf. einiger

chlorhaltiger Derivate, welche durch Behandlung des Sulphobenzids im Sonnenlichte mit Chlor u. durch Zersetzung des dabei unter Austritt von SO_2 als Sulphurylchlorür entstehenden ölförmigen Productes a. a. O. mit A bezeichnet) mit Kali erhalten wurden. Dieselben Producte sind neuerlich von JUNGFLEISCH auf einem anderen Wege, durch Einwirkung von Chlor auf Monochlorbenzol im Sonnenlichte (und Zersetzung des dabei sich bildenden Oeles mit Kali) dargestellt worden. (*C.-Bl. 1868. 583.*). Der Verf. hat demnach eine weitere Untersuchung derselben unterlassen und beschränkt sich auf folgende Mittheilungen:

Pentachlorbenzole. Der Vf. war der erste, welcher die Existenz zweier Verbindungen von der empirischen Formel $ЄC_6HCl_5$ dargethan hat. Da nun nach KEKULÉ's Benzoltheorie die Existenz zweier Pentachlorbenzole nicht möglich ist, so erschien es von Interesse, die früheren Angaben nochmals zu prüfen. Die Darstellung der Verbindungen ist folgende. Trocknes Sulphobenzid wird recht anhaltend im directen Sonnenlichte mit Chlor behandelt. Das dabei entstehende ölige Product (A) vermischt man mit 3—4 Vol. absolutem Alkohol, zerlegt die alkoholische Lösung mit Kali und giesst die alkalische Flüssigkeit in Wasser. Das dabei sich ausscheidende ölige, bald krystallinisch werdende Product besteht, wenn die Einwirkung des Chlors lange genug gewährt hat, ausschliesslich aus einem Gemenge der beiden Pentachlorbenzole. Es wird mit Wasser gewaschen und in viel heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich das am höchsten schmelzende Pentachlorbenzol, welches in Weingeist so gut wie unlöslich ist, fast vollständig ab. Sehr feine voluminöse, prachtvoll seideglänzende Nadeln, in Wasser völlig unlöslich, in Aether und absolutem heissen Alkohol nur wenig löslich, in Benzol und Chloroform leicht lölich; Schmelzpunkt 198—199°; wenn die Verbindung schon unterhalb dieses Punktes erweicht, so ist sie nicht chemisch rein. Verf. hatte früher angegeben, dass sie bei 170° teigig würde, und nach JUNGFLEISCH soll sie bei 175° schmelzen, wenn man sie sofort in ein auf diese Temperatur erhitztes Bad bringt. Nach dem Erstarren soll ihr Schmelzpunkt bei 198° liegen; allein der Verf. konnte jetzt bei der reinen Verbindung diese Erscheinung nicht beobachten. Die Analyse ergab 27,4 Є, 0,4 H; die Formel $Є_6HCl_5$ verlangt 28,7 Є und 0,4 H).

Ausser diesem Chlorbenzol existirt noch ein zweites, welches zuerst von JUNGFLEISCH durch Behandlung von jodhaltigem Benzol mit Chlor, später aber auch von dem Verf. unter den Zersetzungsproducten des Oeles A mit Kali gefunden wurde. Es ist in der nach dem Auskrystallisiren der vorigen Verbindung bleibenden alkoholischen Mutterlauge enthalten und sehr leicht von jener zu trennen. Schmelzp. nach JUNGFLEISCH 74°; nach dem Verf. früher 79—85°; nach den neueren Untersuchungen des Vf's. 85°. Auch zeigen sich Unterschiede in der Krystallform: aus weingeistiger Lösung werden kleine farblose Nadeln erhalten, die viel dicker sind als die des bei 198° schmelzenden Productes.

Dichlorbenzolchlorid. — In der oben citirten Arbeit hat der Verf. eine Verbindung beschrieben, welche beim Auflösen des Oeles A in absolutem Weingeiste ungelöst zurückbleibt. Dieselbe wurde mit B bezeichnet und dafür die Formel $Є_6H_5Cl_7$ aufgestellt. JUNGFLEISCH erhielt durch Einwirkung von Chlor auf Monochlorbenzol eine aus Chloroform gut krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $Є_6H_4Cl_2.Cl_6$, welche er als Dichlorbenzolchlorid ansieht, und vermuthete, dass diese Verbindung mit jener identisch sei. Eine wiederholte Untersuchung noch vorhandener Krystalle jener Verbindung hat Resultate ergeben, welche in der That mit der Formel $Є_6H_4Cl_8$ übereinstimmen (gef. 19,5 Є, 1,1 H; ber. nach $Є_6H_4Cl$: 20,0 Є, 1,1 H; ber. nach $Є_6H_5Cl_7$: 22,1 Є, 1,5 H). Hiernach ist JUNGFLEISCH's Vermuthung richtig, was auch noch durch das Verhalten der Verbindung des Vf's. gegen Kali bestätigt wird: $Є_6H_4Cl_2.Cl_6 = Є_6HCl_5 + 3HCl$. Das hierbei entstehende Pentachlorbenzol ist identisch mit dem oben beschriebenen, bei 85° schmelzenden Producte. (*Ann. Chem. Pharm. CLIV. 182.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Santorinerde; von Dr. G. Feichtinger. Diese Erde, welche sich auf der griechischen Insel Santorin in so grosser Menge findet, dass ihre Ausbeute kaum denkbar ist, wird in neuester Zeit in beträchtlicher Menge zu Wasserbauten verwendet. Ihre Zusammensetzung ist nach dem Vf.

in Wasser löslich	Schwefels. Kalk	0,05	= 0,05
	Chlornatrium	Spur	
in Salzsäure löslich	Thonerde	1,36	= 3,4
	Eisenoxyd	1,41	
	Kalk	0,40	
	Bittererde	0,23	
	Kieselerde	Spur	

in Salzsäure unlöslich	Kieselerde	66,37	= 92,32
	Thonerde	12,36	
	Eisenoxyd	2,90	
	Kalk	2,58	
	Bittererde	1,06	
	Kali	2,83	
	Natron	4,22	
	Wasser	4,06	= 4,06
			99,83

Von anderen vulkanischen Erden (Trass- oder Puzzolenerde) unterscheidet sie sich demnach durch einen bedeutend höheren Gehalt an Kieselerde und dadurch, dass von dieser nur eine Spur in Salzsäure löslich; sie gelatinirt nicht mit concentrirter Salzsäure. Ueberdies ist die Kieselsäure zu fast $^1/_3$ in freiem amorphen Zustande vorhanden und kann durch verdünnte Kalilauge gelöst werden. Diesem grossen Gehalt an freier Kieselerde ist es zuzuschreiben, dass die Santorinerde mit Kalkmörtel unter Wasser zu einer festen Masse erhärtet, was der Vf. durch einen besonderen Versuch bestätigt hat. Die Erhärtung erfolgt in Folge einer unter Wasser sich bildenden Verbindung von Kieselerde mit Kalk. Auch dies wurde durch einen Versuch bestätigt. Bei diesem Vorgange wird auch noch Wasser von dem sich bildenden Kalksilicat aufgenommen Da hiernach die Erhärtung nur unter Mitwirkung von Wasser erfolgt, so ist die Santorinerde als Zusatz zu Luftmörtel ohne alle Wirkung.

Vf. bestätigt ferner die schon von Elsner gemachte Beobachtung, dass Santorinmörtel nur so lange hart bleibt, als er stets unter Wasser gehalten wird und da, wo dies nicht der Fall ist, zu einer zerreiblichen Masse abblättert.

Durch Schlämmen mit Wasser kann die Santorinerde in drei verschiedene Massen getrennt werden (was schon Heider angegeben hat); der erste auf Wasser schwimmende Theil, welcher ungefähr $^1/_5$ beträgt, giebt keinen mit Wasser erhärtenden Mörtel. Er besteht wesentlich aus Bimsstein. Der zweite Theil ist ein feineres Pulver und beträgt $^3/_5$; mit Kalk angerührt gewinnt er unter Wasser schon nach einem Tage so viel Zusammenhang, dass er ohne zu zerfallen in Wasser gebracht werden kann; und nach einigen Monaten wird er so hart und fest wie der beste Portlandcäment. Der dritte gröbere Theil endlich, $^1/_5$ der ganzen Erde betragend, giebt keinen Wassermörtel, als der auf Wasser schwimmende Theil; man kann daher, wie auch Heider schon angegeben, die Santorinerde als ein Gemenge von Cäment und Sand betrachten. Letzterer besteht aus dem auf dem Wasser schwimmenden Bimsstein und dem gröberen dritten Theile. Man würde demnach aus der Santorinerde einen noch wirksameren Cäment herstellen können, wenn man die feineren Theile von den gröberen durch Schlämmen trennte. Da man aber in der Praxis namentlich zu den Wasserbauten immer noch Sand zusetzt, so ist dies nicht nöthig, vorausgesetzt, dass die Mengen der unwirksamen Theile nicht zu bedeutend ist. *(Polyt. Journ. CXCVII. 146.)*

Phosphorsaurer Kalk (Apatit) aus Canada; nach R. W. Hutton. Die vom Vf. analysirten Proben aus einem Lager in Canada von beinahe 15′ Mächtigkeit waren von vortrefflicher Qualität. Mehrere zeigten wohl ausgebildete Krystalle, sechsseitige Prismen, die übrigen Stücke bildeten derbe Massen; beide Varietäten besitzen Glasglanz und sind theils grün und bläulich-grün, theils roth gefärbt. Die Analyse ergab:

	derbe Massen.	Krystalle.
Phosphors. Kalk	86,61	90,82
Fluorcalcium	7,22	5,70
Chlorcalcium	0,06	0,14
Kohlens. Kalk	4,47	0,38
Feuchtigkeit	0,08	0,32
Sand	0,10	0,10
	98,54	97,46
Eisenoxd	—	0,40
		97,86
Specif. Gew.	3,142	3,166

Dieser canadische Apatit unterscheidet sich in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften von allen übrigen Kalkphosphaten, welche zur Verarbeitung auf Superphosphat Verwendung finden, durch seine krystallinische Struktur; in chemischer Beziehung unterscheidet er sich von denselben dadurch, dass er mehr phosphorsauren und weniger kohlensauren Kalk, sowie weniger Sand enthält.
(Chem. News. XXI. 150.)

Ueber Krappfarben; von Prof. Dr. P. Bolley. Der Vf. bemerkt zu den vorläufigen Mittheilungen, welche V. Wartha über die Krappfarbstoffe gegeben hat *(C.-Bl. 1870. 137 u. 486)*

Folgendes: Die Darstellung von natürlichem Alizarin durch Extrahiren gefärbter Baumwollenstoffe mittels Alkohol und Salzsäure, Fällen mit Kali, Auswaschen und Zersetzen des Niederschlages durch Salzsäure, ist nicht neu, sondern schon von G. Schwartz angewendet. Dieselbe ist von Persoz in dessen Handbuch der Färberei und des Zeugdruckes I, 498 (1844 erschienen) beschrieben. Ferner hat Schützenberger in seinem Handbuche II, 120 über dieselbe Sache berichtet. Man soll nach ihm einige Meter türkischroth gefärbten Stoffes in Stücke zerreissen, und mit 85procentigem Alkohol, dem eine hinreichende Menge Schwefelsäure zugesetzt ist, ausziehen, dann mit Ammoniak sättigen, das Filtrat concentriren und mit Wasser versetzen, wodurch ein Gemenge von Farbstoff und Fettsubstanz ausfällt. Erstere wird nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und der Rückstand ist reines Alizarin. Endlich sagt Stein *(C.-Bl. 1870. 320)*, dass sich das Alizarin mit Hilfe von salzsaurem Alkohol leicht abziehen und weiter untersuchen lässt. — Bei dem von Wartha benutzten Verfahren muss vorausgesetzt werden, dass beim Türkischrothfärben nur das Alizarin nicht aber das Purpurin des Krapps fixirt wird; denn wenn letzteres mit aufgefärbt ist, so wird es auch mit ausgezogen, mit gefällt und mit sublimirt. Ueber die Frage der Rolle der beiden Pigmente herrscht unter den Chemikern und Technikern keine Uebereinstimmung. E. Schunck spricht sich mit Bestimmtheit für die Meinung aus, dass beim Processe des Türkischrothfärbens nur das Alizarin eine Rolle habe. Jenny *(Bull. Soc. ind. Mülh. 1868. 747)* lässt über seine Ansicht im Unklaren, indem er einmal sagt, dass durch Auskochen türkischroth gefärbter Stoffe mit Weinsäure eine Flüssigkeit erhalten werde, die beim Erkalten reines Alizarin fallen lässt, und doch am Schlusse resumirt: man habe auf dem Gewebe eine Verbindung einer Fettsäure, Thonerde, Kalk, Zinkoxyd, Purpurin und Alizarin. Diese Verbindung ist durchdrungen und geschützt von einem neutralen ölartigen Körper, der ganz mit reinem Alizarin gesättigt ist. Schützenberger sagt in seinem Handbuche, dass nach seinen Erfahrungen das, was beim Färben der Baumwolle auf dem Gewebe bleibt, ein Lack des Alizarins sei und nur Spuren von Purpurin enthalte. Dagegen spricht sich Stein ganz bestimmt *(a. a. O.)* dahin aus, dass in keiner Krappsorte und in keinem Krapppräparate das Purpurin fehle und sich aus den Zeugen ausziehen und von dem Alizarin unterscheiden lasse. Hiernach dürfte der von Wartha angegebene Weg zur Darstellung *reinen* Pflanzenalizarins nicht der absolut sichere sein. Vf. hat selbst keine Erfahrungen über diese Frage, glaubt aber doch obige Bemerkungen zur Auffindung der Wahrheit nicht verschweigen zu dürfen.

Wartha sagt ferner *(C.-Bl. 1870. 480)*, dass das eigenthümliche Feuer, welches die türkischroth gefärbten Krappartikel zeigen, von einer eigenthümlichen *Fettsäure-Alizarinverbindung* herrühre, die der Faser stark anhafte und derselben mit Ligroine oder Aether entzogen werden könne. Diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein prächtiges, feuriges, scharlachrothes Fett, das beim Behandeln mit starker Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kalihydrat Alizarin abgab. Der extrahirte Stoff hat dann alles Feuer verloren; der Ton zieht mehr ins Kirschrothe und ähnelt ganz den schon mit Zinnbeize erzeugten Krappfarben. Hierzu bemerkt Bolley zunächst, dass er nie solche Stoffe gesehen, auf welchen Krapppigmente mit Zinnbeize fixirt worden waren, und erinnert an die allgemeine Annahme, dass man den Unterschied, der zwischen Türkischroth und gewöhnlichem Krapproth oder Garancinroth hinsichtlich der Nuance und des Feuers stattfindet, der Wirkung der sogenannten Oelbeizen zuzuschreiben habe. Die Eigenschaften fetter Körper, die Krapppigmente aufzunehmen, ist in zahlreichen Modificationen der Umstände beobachtet. Manche türkischrothen Stoffe und Garne geben an weisses Fliesspapier sattrothe Oelflecken ab.

E. Schwarz hat aus Krappblumen oder Garancin mittels Mohnöl einen Farbstoff ausgezogen; Jenny hat dasselbe mit Krapp und Olivenöl bewirkt. Ob übrigens hier eine wirkliche chemische Verbindung einer Fettsäure mit Alizarin vorliegt, ist ungewiss und ein klarer Aufschluss darüber wird schon lange mit Ungeduld erwartet. Bis jetzt hat man anzunehmen, dass das Oel (Tournantöl), welches nach dem Trocknen und sogenanntem Degraissiren zurückbleibt, nur theilweise zersetzt ist, während von einem anderen Theile desselben nur die Fettsäure übrig bleibt. Vf. hat selbst mit angesäuertem Alkohol die Fettsubstanz von reinem türkischroth gefärbten und avivirten Baumwollenstoff ausgezogen, mit Ammoniak gesättigt und das Filtrat mit Wasser versetzt; der getrocknete Niederschlag wurde dann mit Schwefelkohlenstoff behandelt, dieser aus dem Filtrate verdunstet und so ein schwach roth gefärbter öliger Körper erhalten, welcher mit Barytwasser behandelt bei gewöhnlicher Temperatur eine Barytseife lieferte, also freie Fettsäure war.

Endlich bemerkt Wartha, dass nach seinen Beobachtungen das Pflanzenalizarin zwischen 130—140°, das synthetisch dargestellte aber erst zwischen 280—300° sublimire. In Bezug hierauf erklärt Vf., dass Schunck die Sublimationstemperatur des Krappalizarins auf 215 °C angiebt. Andere Chemiker haben eine Bestimmung hierüber nicht vorgenommen. Vf. selbst hat aber gefunden *(Hdb. chem. Techn. V. 1 Abth. 113)*, dass das aus Krapp dargestellte Alizarin bei 140° zu sublimiren beginnt. *(Pol. Journ. CXCVII. 351.)*

Die Gewinnung von Jod aus Chilisalpeter ist im Zunehmen begriffen. In Tarapaca werden täglich 4 Kilogr. Jod gewonnen (jährlich 290—300 Ctr.). Das daselbst in der Fabrik der Societ. nitrière auf Veranlassung von Thiercelin eingeführte Verfahren besteht darin, die Mutterlauge von der Raffination des Rohsalpeters mit einem Gemenge von schwefliger Säure und Natriumdisulphid zu zersetzen. Wendet man beide Agentien nicht im Ueberschusse an, so erhält man alles Jod in Form eines schwarzen Niederschlages, mag die Jodsäure in der Mutterlauge in reinem Zu-

stande oder an eine Base gebunden sein: $5 SO_2 + JO_5 = 5 SO_3 + J$; $5 SO_2 + Na 7O_5 = NaO,SO_3 + 4 SO_3 + J$. Das gefällte Jod bringt man in ein grosses steinzeugenes Gefäss, dessen Boden mit mehreren Lagen von nach oben feiner werdendem Quarzsand bedeckt ist. Nachdem das Jod abgetropft, schöpft man es, ohne die untere Jodschicht aufzurühren, mit einem irdenen Löffel in einen dickwandigen Kasten aus Gyps, welcher die in dem Jod vorhandene Feuchtigkeit schnell aufsaugt. Dieses Jod, welches immer noch etwas Wasser und grosse Mengen von Salz enthält, kommt entweder sofort in den Handel oder wird vorher der Sublimation unterworfen. Neuerlich giebt Thiercelin der salpetrigen Säure als Reductionsmittel den Vorzug vor der schwefligen. Jene wird durch Anzünden eines Gemisches von 5 Th. Salpeter und 1 Th. Kohle erhalten; sie schlägt das Jod aus seinen Lösungen in einer Form nieder, in welcher es sich leicht auswaschen und trocknen lässt. Der Niederschlag enthält 80 p. c. *(Wagner's Jahrb. 1869. 221.)*

Bestimmung des Mangans im Spiegeleisen und im Eisenmangan; von Th. Rowan. Folgende vom Vf. angegebene Methode ist nicht neu, aber wegen der leichten Ausführbarkeit derselben, sowie in Bezug auf ihre Genauigkeit verdient sie vor den übrigen quantitativen Methoden den Vorzug. Man digerirt etwa 20 Gran von der Probe in fein vertheiltem Zustande mit ungefähr $1^1/_2$ Unzen Chlorwasserstoffsäure, bis vollständige Lösung eingetreten ist, dann oxydirt man durch allmäligen Zusatz von chlorsaurem Kali und kocht, bis keine Spur von Chlor mehr entwickelt wird. Man dampft hierauf auf das möglich kleinste Vol. ein und fügt allmälig eine Lösung von kohlensaurem Natron hinzu und schüttelt nach jedem Zusatze. Sobald man dem Sättigungspunkte nahe kommt, verursacht jeder weitere Zusatz von Natronsalz die Ausscheidung einer geringen Menge von kohlensaurem Eisen- und Manganoxydul, welche beim Schütteln des Kolbens wieder verschwindet Von diesem Zeitpunkte an muss man mit dem Zusatze der Natronlösung sehr vorsichtig sein; nach einiger Uebung kann man indess an der tief blutrothen Farbe, welche die Lösung nun angenommen hat, mit hinlänglicher Sicherheit erkennen, dass der gewünschte Sättigungs- oder Neutralisationspunkt erreicht ist. Man kann indess auch zuerst einen geringen Ueberschuss von kohlensaurem Natron zusetzen und denselben dann durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure vorsichtig wieder wegnehmen. — Nachdem hierauf die Lösung mit 6—8 Unzen destillirtem Wasser verdünnt worden, schlägt man das Eisen durch eine conc. Lösung von essigsaurem Natron als basisch essigsaures Eisenoxyd nieder. Bei richtiger Neutralisation bildet sich der Niederschlag sofort; war indess der Punkt nicht erreicht, so scheidet sich das Eisen erst nach dem Kochen aus u. auch dann nicht vollständig. Man erhitzt bis zum Sieden u. kocht ungefähr 20 Minuten lang weiter, lässt den Kolben einige Minuten lang ruhig stehen, decantirt, wäscht durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, dem man einige Tropfen essigsaures Natron zugesetzt hat, aus, und bringt schliesslich den Niederschlag auf das Filter. Das Filtrat erwärmt man auf 36° C., leitet Chlor so lange hindurch, bis die Flüssigkeit schwach danach riecht und lässt die Flüssigkeit 6 Stunden lang an einem mässig warmen Orte stehen. Das hieraus gefällte Mangansuperoxyd wird abfiltrirt und das Filtrat nochmals mit Chlorgas behandelt. Um Uebermangansäure, welche sich bei zu langer Einwirkung des Chlors bildet, wieder in Hyperoxyd zu verwandeln, setzt man etwas Alkohol hinzu. Der Niederschlag wird mit heisser verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Natron versetzt, die letztere, wie bekannt, bestimmt. *(Polyt. Journ. CXCVII. 328.)*

Technische Notizen.

Zur Fabrikation von **Milchglas** benutzte man bisher unter Anderem Kryolith. Denselben ersetzt man passend durch Natronaluminat (für $1^3/_4$ Kryolith und $1/_{10}$ calcinirte Soda 1 Aluminat). Letzteres hat vor dem Kryolith den Vorzug, dass es völlig frei von Eisen ist. *(Deutsche Industrieztg. 1870. 258.)*

Bei Stahlschienen auf Eisenbahnen hat sich der bisher unbekannte Uebelstand gezeigt, dass sie mit der Zeit durch die Einwirkung der rollenden Reibung der Räder vollständig polirt wurden, wodurch die Adhäsion der Locomotive sich in bedenklichem Grade verringert. *(Engenir. Nr. 753. 346.)*

Das Reissen von Steinzeuggefässen beim Erhitzen vermeidet J. A. Coffey, indem er dieselben mit einem Mantel umgiebt und darin schweres Paraffinöl (aus Petroleum oder Paraffinproducten abdestillirt), dessen Siedepunkt über 360° liegt, circuliren lässt, welches vorher in dem Röhrensysteme eines Heizofens gehörig erwärmt worden ist. Die Einrichtung ist so getroffen, dass das Oel immer wieder in den Heizapparat zurückfliesst, ähnlich wie bei der Wasserheizung in Gebäuden. *(Engl. Patent.)*

Ein sehr haltbarer **Eisenkitt** besteht nach Dr. Cl. Winkler aus 16 reinen Schmiedeeisenfeilspähnen, 3 Salmiakpulver und 2 Schwefelblumen. Diese Mischung lässt sich im trocknen Zustande unverändert aufbewahren. Um damit zu kitten, mischt man zu 1 Th. derselben noch 12 Th. Eisenfeilspähne und soviel mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetztem Wasser, dass ein steifer Brei entsteht. Diesen trägt man auf die zu kittenden, vorher blank gescheuerten Eisentheile und lässt ihm die gehörige Zeit zum Trocknen. Zum Kitten feinerer Gussstücke und Dichten dünner Risse wendet man eine Mischung an, welche statt der Eisenfeilspähne fein gepulvertes Eisen (Ferrum pulveratum der Apotheken) enthält. *(Deutsche Industrieztg. 1870. 258.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 38. **Chemisches Central-Blatt.** 21. September 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Joh. Tollinger hat Untersuchungen über *die Atomwärme des Stickstoffs in seinen festen Verbindungen* angestellt. In der von Kopp *(Ann. Ch. Pharm., Suppl. III. 1.)* gegebenen Zusammenstellung der berechneten und beobachteten spec. Wärme starrer Körper weisen u. A. auch die Stickstoffverbindungen grosse Differenzen auf und Vf. stellte sich die Aufgabe, zu ermitteln, ob diese Differenzen in Versuchsfehlern begründet seien. Er wählte dazu Chlorammonium und salpetersaures Ammoniak; nach Kopp ist die beobachtete spec. Wärme des Salmiaks 0,373, die berechnete 0,411, während umgekehrt beim salpetersauren Ammoniak die beobachtete spec. Wärme 0,455, die berechnete 0,425 ist. Zu den meisten Versuchen diente die Mischungsmethode mit Benutzung des Regnault'schen Apparates unter Berücksichtigung der von Pfaundler *(Wien. Sitzungsber. LIV. Juli 1868.)* angegebenen Verbesserungen. Da beide Substanzen bei höheren Temperaturen moleculare Veränderungen erleiden, so wurden die Versuche nur bei niederen Temperaturen angestellt. Die spec. Wärme des Salmiaks ergab sich dabei zu 0,38, seine Atomwärme wäre also 20,33; die spec. Wärme des salpetersauren Ammoniaks ergab sich zu 0,43, die Atomwärme zu 34,40. Setzt man die Atomwärme von H = 2,3, von Θ = 4, von Cl = 6,4, so ergiebt sich die Atomwärme von N im Salmiak = 4,73, im salpeters. Ammoniak = 6,6, im Mittel = 5,665. Führt man diesen Werth in die Rechnung ein, so ist die spec. Wärme des Salmiaks = 0,397, des salpetersauren Ammoniaks = 0,407. Diese Abweichungen sind durch die Versuchsfehler allein nicht zu erklären. Durch dieses Resultat wird jedoch das Kopp'sche Gesetz nicht ungültig, sondern behält seinen Werth, wie das Gay-Lussac'sche oder das Mariotte'sche Gesetz. Die Abweichungen rühren daher, dass durch die zugeführte Wärme ausser der Temperaturerhöhung noch andere innere Arbeit verrichtet wird, wodurch die scheinbare Wärmecapacität beim salpetersauren Ammoniak rascher erhöht wird, als beim Salmiak. Diese Annahme stimmt damit überein, dass sich das salpetersaure Ammoniak dem Schmelz- und Zersetzungspunkte näher befindet als der Salmiak, also in einem verhältnissmässig anderen molecularen Zustande. Der Salmiak giebt bei 20—100° für die Atomwärme des N nahezu dieselbe Zahl, wie das salpetersaure Ammoniak bei 0—30°. Genügend weit vom Schmelz- und Dissociationspunkte entfernt würden beide Körper wahrscheinlich auch bei derselben Temperatur identische Resultate liefern. *(Wien. Sitzungsber. LXI. 319.)* — **Berthelot,** Thermische Untersuchungen über den Schwefel. *(Bull. soc. ch.* [2] *XIV. 106; C.-Bl. 1870. 321.)* — ***Berthelot,** Ueber die Wärme, welche sich beim Mischen zweier Flüssigkeiten entwickelt. *(Bull. soc. ch.* [2] *XIV. 111.)* — **V. v. Lang** giebt eine *neue Untersuchungsmethode der Gasdiffusion* an. Der Apparat besteht aus zwei Theilen, der Diffusionszelle u. dem Gasvolumeter. Die Diffusionszelle besteht aus einer Thonzelle, die durch eine Messing-

platte geschlossen ist; in die Platte ist ein dünnes, etwa 10 C.-C. langes Metallrohr eingelassen. Der Gasvolumeter ist eine Mariotte'sche Flasche mit zwei Hälsen (einer Woulf-schen Flasche mit einem Tubus unten); der eine Hals dient zum Füllen der Flasche mit Wasser und wird dann luftdicht geschlossen; in den zweiten Hals kommt das Zuleitungsrohr, dessen untere Oeffnung mit der Oeffnung des Ableitungsrohres in einer Horizontalebene liegt, so dass kein Wasser aus der Flasche abfliesst. Dabei steht das Gas im Zuleitungsrohre unter dem Luftdrucke, so dass bei der geringsten Volumenvermehrung dieses Gases Gasblasen aus seiner unteren Oeffnung austreten und sich in der Flasche ansammeln. Das Volumen dieses Gases wird durch Wägen des ausfliessenden Wassers bestimmt, wofür noch eine Correction anzubringen ist, da das Gas in der Flasche nicht mehr unter dem Luftdrucke L steht, sondern unter einem um h geringeren, wenn h die Höhe der Wassersäule über dem Zuleitungsrohre ist. Das Volumen ist grösser geworden und ist v $\frac{L}{L-h}$. Die gewogene Wassermenge m ist also noch um $\frac{mh}{L}$ zu vermindern, wenn man das Volumen der in die Flasche getretenen Luft unter dem Drucke L erfahren will. Diese Correction ist jedoch gering, da der normale Luftdruck L für Wasser, 1030 Cmtr., gegen das Product mh meist sehr gross ist, und kann bei geringerer Genauigkeit selbst vernachlässigt werden. Die Ausführung des Versuches, z. B. mit Leuchtgas, geschieht in folgender Weise. Man verbindet die Diffusionszelle mittels Kautschuckschlauchs mit dem Gasvolumeter und taucht die Zelle von unten in eine mit dem Gase gefüllte Glocke. Das leichtere Gas strömt schneller in die Zelle, als die atmosphärische Luft heraus, es tritt in der Zelle eine Volumsvermehrung ein und es fliesst Wasser aus der Flasche. Hat die Gasentwickelung ganz aufgehört, so presst man den Kautschuckschlauch zusammen, entfernt die Zelle aus dem Gase und nimmt die Zelle ab; presst man den Schlauch nicht zusammen, so würde das Wasser in den Schlauch zurücktreten, wenn die Zelle in dichtere Luft gebracht wird. Bei Versuchen mit einem dichteren Gase, z. B. Kohlensäure, muss die Zelle, getrennt vom Apparate, mit dem Gase gefüllt werden; dann wird sie mit der Flasche verbunden und in die Luft gebracht. Wenn die Zelle längere Zeit nicht gebraucht war, ergab der erste Versuch mit Leuchtgas immer eine zu kleine Zahl; die folgenden Versuche ergaben aber übereinstimmende Resultate. Die Volumvermehrung ist proportional dem Volumen der Zelle; sie scheint unabhängig zu sein von der Oberfläche der Diffusionszelle und blos von der Dichte des angewandten Gases abzuhängen. Die Dichte des Gases berechnet Verf. nach der Formel $\frac{v}{V} = \frac{1}{4}\left[1 + \left(\frac{S}{s}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2 - 1$, die aus theoretischem, allerdings nicht von allen Bedenken freien Betrachtungen abgeleitet wurde, und worin S die Dichte des Gases in der Zelle, s die Dichte des Gases, in welche die Zelle getaucht wird, bedeutet. Versuche mit Leuchtgas und mit Kohlensäure gaben gut stimmende Zahlen. *(Wiener Sitzungsber. LXI. 285.)* — **J. Loschmidt** hat seine Untersuchungen über die *Diffusion von Gasen ohne poröse Scheidewände (C.-Bl. 1870. 209)* in folgender Weise angestellt. Ein Glasrohr von 975 Mmtr. Länge und 26 Mmtr. Durchmesser war an beiden Enden durch Spiegelplatten geschlossen, in welche je zwei Geissler'sche Glashähne eingekittet waren. In der Mitte war es durchschnitten und beide Hälften in zwei durch untergelegte Metallplatten verstärkte Spiegelglastafeln eingelassen, zwischen denen sich ein Schieber aus dünnem Stahlblech, welcher die beiden Rohrhälften von einander gasdicht absperren konnte, mittels eines Schraubengewindes hin- und herführen liess. Die beiden Röhrenhälften wurden erst mit Quecksilber, dann mit den betreffenden Gasen gefüllt, der Apparat vertical gestellt, der Schieber geöffnet, nach $\frac{1}{2}$—1 St. wieder geschlossen und das Gasgemenge aus jeder Röhrenhälfte analysirt. *(Wien. Sitzungsber. LXI. 367.)* — **A. Cornu** beschreibt einen *neuen Rotationsapparat*, der nach einem von Jelett gemachten Princip ausgeführt ist und eine Genauigkeit von 2—3 Winkelminuten gestattet. Derselbe besteht aus einem Nicol'schen Analyseur und einem eigenthümlichen Polariseur. Letzterer wird aus einem Nicol'schen Prisma gefertigt, das man der Länge nach, der Ebene der kleinen Diagonalen entsprechend, auseinander schneidet und wieder zusammen kittet, nachdem man jede Schnittfläche um einen Winkel von $2\frac{1}{2}^0$ zugeschärft hat. Man erhält so ein doppeltes Nicol'sches Prisma, dessen Hauptschnitte einen Winkel von 5^0 zu einander bilden. Lässt man monochromatisches Licht (intensive Kochsalzflamme) durch den Apparat gehen und dreht den Analyseur, so verlöschen beide Hälften nicht zu gleicher Zeit, sondern es besteht eine mittlere Stellung (diejenige, bei welcher der Hauptschnitt des Analyseurs rechtwinklig zur Halbirungsebene der beiden Hauptschnitte des Polariseurs steht), bei welcher beide Hälften dieselbe Helligkeit zeigen; diese Stellung lässt sich mit grosser Schärfe auffinden. Der Apparat ist von Duboscq gefertigt worden. Er scheint vorzüglicher als der Apparat von Biot, weil das Auge zwei Helligkeitsgrade besser unterscheidet als zwei Farbennuancen, und besser wie der von Wild, weil das Auge Nachbilder der Savart'schen Franzen behält und sie noch zu sehen glaubt, wenn sie schon verschwunden sind. *(Bull. soc. ch. [2] XIV. 140.)*

— **H. Weber**, Ueber Norton und Bailey's registrirendes Manometer. *(Prakt. Masch. Constr. III. 214.)* — **V. v. Lang** hat *krystallographisch-optische Bestimmungen* an einer Anzahl von Substanzen ausgeführt (die Winkel gemessen und die Lage der optischen Axen bestimmt). Zweifach-Schwefelphenyl, C_6H_5S (C. Vogt), ist rhombisch; Aethylendiamin-Platinchlorür, $(C_2H_4)H_6N_2Cl_2 + 2PtCl$ (C. A. Martius), rhombisch; Anilin-Platinchlorür, $C_6H_8NCl,PtCl + 2\frac{1}{2}H_2O$ (Martius), triklinisch; schwefelsaures Eisenoxyd, $Fe_4S_3O_{12}$ (L. Schuch), rhombisch; schwefelsaurer Kali-Kalk, $Ca,K,SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$, rhombisch; schwefelsaures Toluylendiamin, $(C_7H_8)_2H_4N_2,SO_4$ (Martius), monoklinisch; chlorsaures Kali, $KClO_4$, isomorph mit schwefelsaurem Blei, $PbSO_4$ *(C.-Bl. 1870. 148)*, wie das Chlorkalium mit dem Bleiglanze; Nitrobenzamid, $C_7H_4(NO_2)O_2,H_2N$ (Königs), monoklinisch; nitrobenzoësaures Natron, $NaC_7H_4(NO_2)O_2 + 3H_2O$, monoklinisch; nitrodracylsaures Ammoniak, $NH_4,C_7H_4(NO_2)O_2 + 2H_2O$ (Martius), monoklinisch; nitrodracylsaurer Baryt (Martius), monoklinisch; Nitrodracylsäure, $C_7H_5(NO_2)O_4 + H_2O$, rhombisch; Narcotin (Matthiessen) rhombisch. *(Wien. Sitzungsber. LXI. 191.)* — **Berthelot**, Neue Methode zur Synthese organischer Säuren (durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit Chromsäure). *(Bull. soc. ch. [2] XIV. 113. C.-Bl. 1870. 146*.)*

W. Haarmann liess *Brom auf den Aldehyd* einwirken, und erhielt bei gemässigter Reaction $C_2H_2Br_2O$, Dibromaldehyd, der in langen Nadeln krystallisirt und einen durchdringenden, zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Er bildet das Zwischenglied zwischen Bromacetyl und Bromal; reducirt Silberoxyd. Bei wenig veränderten Umständen entsteht aus dem Aldehyd Dibromessigsäure. *(Ber. ch. Ges. III. 758.)* — **K. Reimer** beschreibt einige *Derivate des Isobutylalkohols.* Der Alkohol wurde nach Krämer u. Pinner *(C.-Bl. 1869. 909)* aus dem Vorlaufe des Fuselöles dargestellt; das Wasser wurde aus demselben nicht durch Kalk, sondern durch Schütteln mit Kochsalz entfernt, der Alkohol mit Pottasche getrocknet und fractionirt. Der Isobutylalkohol siedete bei 108°. Das aus ihm mit Brom und Phosphor bereitete *Brombutyl*, C_4H_9Br, siedet bei 87—88°; die Ausbeute an Bromür beträgt nur 50—55 p. c. Durch Erhitzen des Bromürs mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entstanden die drei Butylamine, die sich durch Fractioniren nur annähernd trennen liessen. Der niedrigst siedende Theil bildete mit Oxaläther sogleich das schön krystallisirende und leicht zu reinigende *Dibutyloxamid* $C_2O_2.(C_4H_9.H_2N)_2$, aus dem durch Kochen mit Kaliumhydrat das bei 62—65° siedende *Monobutylamin* erhalten wurde (Wurtz giebt den Siedepunkt des aus Butylcyanat dargestellten Butylamins zu 70° an). Die bei 110—130° siedende Fraction der rohen Butylbasen bildete bei mehrtägiger Digestion mit Oxaläther den *Dibutyloxaminsäure-Aethyläther* $C_2O_2.(C_4H_9)_2N.C_2H_5O$, welcher beim Kochen mit Kaliumhydrat reines *Butylamin* vom Siedepunkte 120—122° lieferte. Die höchst siedende Fraction wurde so lange mit Brombutyl digerirt, bis die durch Natronlauge daraus abgeschiedene Base bei 177—180° siedete; das Product bestand fast nur aus *Tributylamin.* Alle diese Butylamine bildeten sehr schöne Platinsalze. Auffallend ist es, dass alle Versuche, Tetrabutylammonium darzustellen, fehlgeschlagen sind. Bei der Digestion von Tributylamin mit Brombutyl unter Druck entstand bromwasserstoffsaures Tributylamin u. Butylen. Das aus Butylamin dargestellte *Butylsenföl*, $CS.C_4H_9N$, siedet zwischen 161—163° u. bildet mit Ammoniak einen schön krystallisirenden geschwefelten Harnstoff, $CS.(C_4H_9)H_3N_2$, vom Schmelzp. 90—91°. Das isomere *Rhodanbutyl*, $CN.C_4H_9S$, aus butylsulphosaurem Salze und Rhodankalium dargestellt, siedet bei 174—176°. — Auch bei der Digestion von butylsauren Salzen mit Ammoniak entsteht Butylamin, aber nur sehr wenig. *(Ber. ch. Ges. III. 756.)* — **P. Carles**, Zersetzung der Oxalsäure. *(Bull. soc. ch. [2] XIV. 142; C.-Bl. 1870. 498.)*

V. Meyer hat *Dibrombenzol*, welches durch Abpressen und Krystallisiren aus Alkohol von jeder Spur seines flüssigen Isomeren befreit worden war, in ätherischer Lösung mit Jodmethyl und Natrium behandelt. Die Reaction erfolgte erst nach dem Schmelzen des den Kolben umgebenden Eises, verlief aber ausnehmend glatt und lieferte reichliche Mengen eines bei 135—140° siedenden Kohlenwasserstoffes. Beim Behandeln mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure gab er nur Terephtalsäure und keine Spur Isophtalsäure, auch nicht, als der der Oxydation entgangene Kohlenwasserstoff auf's Neue oxydirt wurde (vergl. Fittig, *C.-Bl. 1869. 317.)* Darnach ist die Stellung der beiden Bromatome im Dibrombenzol 1,4. Nach den Untersuchungen von Körner und von Aug. Mayer scheint nun aber das Dibrombenzol mit der Oxybenzoësäure in eine Reihe zu gehören; denn Körner erhielt aus Monobromphenol durch Einwirkung von Kohlensäure und Natrium Oxybenzoësäure, u. Mayer durch Einwirkung von Phosphorbromid das gewöhnliche krystallisirte Dibrombenzol. Die Terephtalsäure gehört aber ohne Zweifel mit Paraoxybenzoësäure in eine Reihe. Dieser Widerspruch löst sich nur durch die Annahme, dass das Monobromphenol ein Gemenge von 2 Isomeren ist, von denen das eine der Oxybenzoësäure, das andere der Paraoxybenzoësäure angehört; dafür spricht, dass das Phenol mit Jod, Schwefelsäure, Salpetersäure und wie es scheint auch mit Chlor stets 2 isomere Derivate giebt. Mayer würde dann auch zwei isomere Dibrombenzole erhalten haben, von denen das eine vielleicht das β-Dibrom-

benzol von Riese ist, das als eine mit Alkohol mischbare Flüssigkeit in der Mutterlauge bleiben musste. Dass Körner bei der Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf den Methyläther des Bromphenols nur Methyloxybenzoësäure und nicht Methylparaoxybenzoësäure (Anissäure) erhielt, erklärt sich vielleicht dadurch, dass das eine der gebromten Anisole leichter und schneller von Kohlensäure und Natrium angegriffen wird, als das andere, oder dass beim Aetherificiren der gebromten Phenole und Rectificiren des Productes nur das eine der beiden Bromanisole isolirt wurde. *(Ber. ch. Ges. III. 753.)* — **W. Hoffmeister** berichtet Weiteres über den *Phenyläther (C.-Bl. 1870. 260)* und über *Diphenylenoxyd*. Durch wiederholte Destillation gereinigter Phenyläther, $(C_6H_5)_2O$, siedet constant bei 248°. Zu seiner Darstellung ist die Anwendung reinen schwefelsauren Diazobenzols nicht nothwendig; es genügt, in einen Brei von schwefelsaurem Anilin und Wasser in der Kälte salpetrige Säure zu leiten, bis die Masse dünnflüssig geworden ist, und diese mit Phenol zu mischen. Die Ausbeute ist gering. Die geringste Beimengung fremder Substanz verhindert das Erstarren des Phenyläthers; Schmelzpunkt 28°. Er löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und mischt sich mit Aether in jedem Verhältnisse. Von Phosphorchlorid wird er unter gewöhnlichem Drucke nicht angegriffen; bei 10 stündigem Erhitzen mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid liefert er nicht Monochlorbenzol, sondern ein bei 260 bis 280° siedendes, farbloses, chlorhaltiges Oel. Sein Dampf wird von glühendem Zinkstaub nicht verändert (wie Anisol), und auch bei 10 stündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 250° wird er nicht angegriffen; Chromsäure lässt ihn gleichfalls unverändert. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure im Wasserbade liefert der Phenyläther *Phenyloxyddisulphosäure*, deren Barytsalz, $C_{12}H_8O(SO_2.O)_2Ba$, in Wasser leicht, in Alkohol und in Aether nicht löslich ist; die freie, aus dem Bleisalze dargestellte Säure bildet nach längerem Stehen im Vacuum grosse, harte, farblose Krystalle, die an der Luft zerfliessen, sich leicht in Alkohol, nicht in Aether lösen. Die von Lesimple *(C.-Bl. 1866. 830.)* als Phenyläther beschriebene Substanz erwies sich nicht als solcher; der nach L. dargestellte Körper besass die von L. angegebenen Eigenschaften und schmolz gleichfalls bei 80—81°; Siedep. 273°; seine Zusammensetzung war $C_{12}H_8O$ (gef. 85,37 — 85,74 p. c. C, 4,82—5,14 H; gef. von L. 84,7 C und 5,1 H; ber. 85,71 C und 4,76 H. Verf. bezeichnet die Verbindung als *Diphenylenoxyd*, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!O$ Von rothglühendem Zinkstaube wird es nicht angegriffen, ebenso wenig von Phosphorchlorid in offenen Gefässen; bei 10 stündigem Erhitzen mit Phosphorchlorid auf 220° giebt es eine, bei 92° schmelzende chlorhaltige Substanz, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol isolirt wurde. *(Ber. ch. Ges. III. 747.)* — **Arno Behr** hat *Abkömmlinge des Benzophenons*, $(C_6H_5)_2CO$, dargestellt. Wenn man zur Darstellung des Benzophenons den trocknen benzoësauren Kalk für sich, ohne Zusatz von Aetzkalk destillirt, ist die Ausbeute grösser und steigt bis zu 40 p. c. der berechneten Menge. Erhitzt man Benzophenon 12—18 St. mit Phosphorchlorid auf 180°, so bildet sich das Chlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$, das sich aber nicht isoliren lässt; bei der Destillation des rohen Productes entwickelt sich Salzsäure und der Retorteninhalt bräunt sich; beim Waschen mit Wasser giebt es die Phosphorverbindungen nur schwer ab und das Chlorid verwandelt sich wieder in Benzophenon. Das Chlorid wirkt sofort auf alkoholisches Ammoniak, trocknes Ammoniak, in Eisessig gelöstes Silber. Fein vertheiltes Silber bildet aus dem Chlorid vierfach phenylirtes Aethylen, $C_2(C_6H_5)_4$; bei der Destillation geht erst Benzophenon über, dann der Kohlenwasserstoff, der im Retortenhalse krystallinisch erstarrt, sich sehr schwer in Alkohol und in Aether löst, leicht in heissem Benzol und aus diesem in spissigen Krystallen anschiesst; durch Fällen der gesättigten Benzollösung mit Alkohol wurde er als weisses Krystallpulver erhalten; Schmelzp. 221. Das von Linnemann dargestellte Benzpinakon, $C_2(C_6H_5)_4(OH)_2$, kann als das Glykol dieses Kohlenwasserstoffes angesehen werden. Mit Brom gab er $C_{26}H_{17}Br_5$, das jedoch nicht rein erhalten wurde. Mit conc. Schwefelsäure und mit rauchender Salpetersäure giebt er gleichfalls Substitutionsproducte. *(Ber. ch. Ges. III. 751.)* — **E. Grimaux**, Ueber ein aromatisches Glykol. *(Bull. soc. ch. [2] XIV. 133; C.-Bl. 1870. 435.)* — **C. Graebe u. E. Ludwig**, Naphtalinabkömmlinge. *(Wien. Sitzungsber. LXI. 267; C.-Bl. 1870. 210.* 508.)* — **Berthelot** hat das *Metanaphtalin* näher untersucht, welches Pelletier und Walter bei der Destillation des Harztheeres erhalten hatten. Eine von P. u. W. selbst dargestellte Probe schmolz allerdings, wie jene angaben, bei 67°, durch Umkrystallisiren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt aber auf 80°, 95° u. 105°; zu weiteren Krystallisationen reichte die Substanz nicht aus. Das Metanaphtalin ist also trotz seiner schönen blättrigen und seidenglänzenden Krystalle keine homogene Substanz, sondern ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe, welche mit Pikrinsäure sowie mit Dinitrooxanthracen verbunden werden können. Die vom Vf. angestellten Versuche beweisen aber, dass das Metanaphtalin weder mit dem Phenyl noch mit einem aus dem Steinkohlentheere dargestellten Kohlenwasserstoffe identisch ist. *(Bull. soc. ch. [2] XIV. 119.)*

C. Bischoff hat, wie Stenhouse, Chlor auf eine alkoholische Lösung von *Blausäure* oder

von *Quecksilbercyanid* einwirken lassen. Das Cyanquecksilber lieferte dabei die schon von St. beschriebene, bei 120° schmelzende Verbindung $C_8H_{14}Cl_2N_2O_4$, die Blausäure dagegen in der Mehrzahl der Fälle $C_8H_{15}ClN_3O_4$. Der neue Körper ist dem schon früher bekannten sehr ähnlich. Er krystallisirt in prachtvollen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, die bedeutend weicher sind, als der Stenhouse'sche Körper. Schmelzp. 147°, leicht löslich in Aether und in Alkohol, ebenso in warmer Salpetersäure, aus welcher er durch Wasser wieder gefällt wird. Salzsäure löst ihn nicht. Schwefelsäure löst ihn unter Erwärmung zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erwärmen Alkohol, Kohlensäure, Ammoniumsulphat und schweflige Säure giebt. Natronlauge und Barytwasser zersetzen den Körper gleichfalls in Alkohol, Kohlensäure und Ammoniak. Beim Erhitzen mit Salzsäure in geschlossener Röhre giebt er Kohlensäure, Chloräthyl und Salmiak. Sämmtliche Zersetzungen gehen unter theilweiser Verkohlung vor sich. Alkoholisches Ammoniak führt zur Bildung einer zähen gelblichen, aus der Luft Kohlensäure anziehenden Base. *(Ber. ch. Ges. III. 760.)* — **F. Melms** hat die *Trigensäure der Allylreihe* dargestellt. Akrolein absorbirt die Cyansäure sehr lebhaft und unter denselben Erscheinungen, wie der Aldehyd. Aus dem heiss bereiteten salzsauren Auszuge krystallisirt die neue Säure in farblosen, kammförmig vereinigten, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln. Das Ammoniumsalz giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen, amorphen Niederschlag. *(Ber. ch. Ges. III. 759.)* — ***G. Wyrouboff,** Entgegnung auf die Antwort, welche Reindel *(C.-Bl. 1870. 163)* auf eine Kritik Wyrouboff's über Angaben von Reindel über die Zusammensetzung gewisser Ferrocyanüre gegeben hat. *(Bull. soc. ch. [2] XIV. 145.)*

Phipson, Ueber Diamantengewinnung in Australien. *(Polyt. C.-Bl. XXIV. 1181.)* — ***Stolba**, Darstellung der Kieselflusssäure im Kleinen. *(Polyt. Journ. CXCVII. 336.)* — **A. Scheurer-Kestner**, Zusammensetzung derRohsoda und die bei der Sodafabrication eintretenden Verluste. *(Bull. soc. ch. [2] XIV. 119; C.-Bl.1870. 438.)* — **A. Rosenstiel**, Untersuchungen über Darstellung von Aetzbaryt. *(Polyt. C.-Bl. XXIV. 1184; C.-Bl. 1870. 376.)* — **J. M. Crafts** berichtet über die *Aether der Säuren des Arsens*. Der *Arsensäureäthyläther*, $(C_2H_5)_3AsO_4$, ist schon *C.-Bl. 1868. 56* beschrieben. Die *Weinarsensäure*, $H(C_2H_5)_2AsO_4$, welche F. d'Arcet durch Verdunsten von Alkohol mit Arsensäure erhalten haben wollte, konnten weder Schiff noch Vf. auf diese Weise erhalten; auch bildet sie sich nicht beim Behandeln des Arsensäureäthers mit Wasser od.verdünntem Alkohol. Ammoniak bildet aber mit dem Arsensäureäther ein Amid, das sich durch die Feuchtigkeit der Luft in ein Ammoniaksalz zu zersetzen scheint, welches die fragliche Weinarsensäure enthält. Trocknes Ammoniakgas giebt mit Arsensäureäther einen krystallinischen, in Aether unlöslichen, in Alkohol sehr leicht löslichen Körper, vielleicht $NH_2(C_2H_5)_2AsO_3$; er konnte nicht völlig rein erhalten werden, weil er lebhaft Wasser anzieht und dann in Alkohol unlöslich wird. Der *Arsensäuremethyläther* entsteht aus Jodäthyl und arsensaurem Silber, destillirt unter Atmosphärendruck unter theilweiser Zersetzung bei 213—215°, unter 60 Mmtr. Druck bei 128—130°. Gef. 19,90 p. c. C, 4,91 H, 40,15 As, ber. nach $(CH_3)_3AsO_4$ 19,57 C, 4,89 H, 40,76 As. Dichte bei 14,5° 1,5591 (gegen Wasser von 4°). Ist dem Aethyläther ähnlich. — Der *Arsensäure-Amyläther* wurde in ähnlicher Weise dargestellt, konnte jedoch nicht rein erhalten werden, weil er sich bei der Destillation, selbst im Vacuum, zersetzt; zersetzt sich mit Wasser ebenso leicht, wie die anderen Arsensäureäther. — Den *Arsenigsäure-Aethyläther*, $(C_2H_5)_3AsO_3$ *(C.-Bl. 1868. 57)*, erhält man am besten aus Arsenbromür und Natriumalkoholat; doch setzt sich ein Theil des gebildeten Aethers mit dem Natriumalkoholat wieder zu arsenigsaurem Natron und Aethyläther um, weshalb man nur $^3/_4$ der berechneten Menge an Natriumalkoholat anwenden soll. Durch Destillation lässt sich der Arsenigsäure-Aether nicht vom Arsenbromür trennen. Man leitet deshalb trocknes Ammoniak in das Gemisch, welches mit dem Arsenbromür eine in Alkohol und Aether unlösliche Verbindung giebt, filtrirt und destillirt. Arsenchlorür giebt keine so guten Resultate; mit Arsenjodür erhält man keine Spur von dem Aether. Gef. 34,38 p. c. C und 7,61 H, 34,33 C und 7,08 H, 36,34 As; ber. 34,29 C, 7,14 H, 35,71 As. Siedet unter Atmosphärendruck bei 165—166°. Mit verdünntem Alkohol giebt er keine condensirten Aether wie die Kieselsäureäther. Ammoniak wirkt nicht auf ihn ein, man kann ihn selbst mit diesem Gase unzersetzt destilliren. Bromwasserstoffsäure zersetzt sich mit ihm zu Arsenbromür und Alkohol. Brom giebt mit der Aetherlösung Substitutionsproducte und durch den gebildeten Bromwasserstoff wird ein Theil des Aethers zersetzt. Jod wirkt selbst bei der Destillation nicht auf den Aether ein. — *Arsenigsäure-Methyläther* bildet sich durch dieselben Reactionen wie der Arsenigsäure-Aethyläther (gef. 21,67 p. c. C, 5,44 H, 44,21 As; ber. 21,44 C, 5,36 H, 44,64 As). Siedet unzersetzt bei 128—129°. Dichte bei 96° 1,428. Dampfdichte bei 197° gef. 6,006 (ber. 5,818). Die Eigenschaften sind in allen Stücken denen des Arsenigsäure-Aethyläthers gleich. — Der *Arsenigsäure-Amyläther* entsteht aus Natrium-Amylat und Arsenbromür, siedet unter Atmosphärendruck bei 288° unter theilweiser Zersetzung, unter 60 Mmtr. bei 193—194° unzersetzt (gef. 53,01 p. c. C u. 9,72 H, ber. 53,57 C u. 9,82 H). Eigenschaften die der anderen Arsenigsäure-Aether. Der Siedepunkt des Arsensäureäthyläthers unter 60 Mmtr. (149°) unterscheidet sich von dem des Arsensäure-

methyläthers (129°) um 20°, die Differenz beträgt also für jedes $\mathrm{C}H_2$ $6^2/_3$°; die Siedepunkte der entsprechenden Arsenigsäureäther liegen (166—129=) 37° auseinander, für jedes $\mathrm{C}H_2$ um $12\frac{1}{3}$°. Die Unterschiede sind also kleiner, als bei den meisten Aethern der organischen Säuren und für beide Säuren des Arsens verschieden. — Das Arsenchlorür und Arsenbromür bilden mit den Arsenigsäureäthern Verbindungen von so constantem Siedepunkte, dass man sie für definirte halten könnte, wenn die Analyse nicht das gerade Gegentheil nachwiese; in der That hat irgend ein Gemenge von Arsenchlorür (Siedep. 133°) und Arsenbromür (Siedep. 220°) mit einem Arsenigsäure-Aether einen fast constanten Siedepunkt. Ein Gemenge von Arsenbromür mit Arsenigsäureäthyläther (Siedep. 166°), das 65,7 p. c. Bromür enthielt, siedete fast constant bei 183—186°; ein Gemenge von 42,01 p. c. Arsenchlorür mit Arsenigsäuremethyläther bei 143—144°, also höher als jeder Gemengetheil für sich; ein Gemenge von (11,5 p. c.) Arsenchlorür und Arsenigsäureäthyläther bei 131—132°. *(Bull. soc. chim. [2] XIV. 99.)*

H. Will macht einige nähere Angaben über das *Sinalbin (C.-Bl. 1870. 148)*. Der durch Pressen vom meisten, fetten Oele befreite weisse Senf wird gepulvert, mit Schwefelkohlenstoff vollends vom Fette befreit, und mit der dreifachen Menge 90proc. Alkohol ausgekocht, wo aus dem heiss abgepressten Filtrate das S. auskrystallisirt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es kleine glasglänzende, in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer lösliche Prismen. Die Lösung reagirt neutral und färbt sich, wie die Salze des Sinapins, durch die geringste Spur eines Alkalis gelb. Durch Eisenchlorid entsteht keine Röthung; Quecksilberchlorid und salpetersaures Silber geben weisse Niederschläge, und die überstehende Flüssigkeit enthält dann Zucker; nach dem Erhitzen mit einem Alkali enthält die Lösung des Sinalbins Schwefelsäure und Schwefelblausäure. Das S. besitzt die Formel $\mathrm{C}_{30}H_{44}N_2S_2\Theta_{16}$. Versetzt man die wässrige Lösung mit dem wässrigen Auszuge von entöltem weissen Senf, so nimmt die Flüssigkeit saure Reaction an und es entsteht ein weisser; im Wesentlichen aus einem unlöslich gewordenen Eiweisskörper bestehender Niederschlag. Die Flüssigkeit enthält dann Zucker, saures schwefelsaures Sinapin und ein Oel, das sich der Lösung durch Schütteln mit Aether entziehen lässt, *Sulphocyanakrinyl* $\mathrm{C}_8H_7HS\Theta$; dasselbe ist kaum gelblich, dickflüssig, leicht löslich in Alkohol und in Aether, nicht in Wasser, nicht flüchtig; schmeckt Anfangs süsslich, dann äusserst scharf u. beissend, wirkt auf die Haut blasenziehend; mit Eisenchloeid giebt es dann eine Röthung, wenn man die alkoholische Lösung mit einem Alkali erwärmt und dann wieder ansäuert. Die Analogie des myronsauren Kalis *(Sinigrins)* mit dem Sinalbin ergiebt sich aus den Zersetzungsgleichungen:

$\mathrm{C}_{10}H_{18}NS_2K\Theta_{10}$	=	C_4H_5NS	+	$KSK\Theta_4$	+	$\mathrm{C}_6H_{12}\Theta_6$
myrons. Kali		Senföl		saures schwefels. Kali		Zucker
$\mathrm{C}_{30}H_{44}N_2S_2H_{16}$	=	$\mathrm{C}_8H_7NS\Theta$	+	$\mathrm{C}_{16}H_{25}NS\Theta_9$	=	$\mathrm{C}_6H_{12}\Theta_6$
Sinalbin		Sulphocyanakrinyl		saur. schwefels. Sinapin		Zucker.

Das Sinalbin lässt sich hiernach als myronsaures Kali bezeichnen, in welchem das Sulphocyanallyl durch das sauerstoffhaltige aber ebenso scharfe Sulphocyanakrinyl und das saure schwefelsaure Kali durch das entsprechende Sinapinsalz ersetzt ist. Der weisse Niederschlag, den Silberlösung mit Sinalbin giebt, verhält sich ebenfalls analog der aus Sinigrin gefällten Silberverbindung. Beim Zerlegen mit Schwefelwasserstoff giebt sie Schwefelsäure, freien Schwefel und Schwefelsilber, und das Anfangs ölige, bald aber krystallinisch erstarrende *Cyanakrinyl*, $\mathrm{C}_8H_7N\Theta$; es schmilzt bei 69°, löst sich leicht in Alkohol, in Aether und in heissem Wasser, krystallisirt beim langsamen Verdunsten in Nadeln oder in grossen rhombischen Tafeln und zerfällt beim Kochen mit Kalihydrat in Ammoniak und das Salz $\mathrm{C}_8H_7K\Theta_3$. Diese, der Entstehung nach der Crotonsäure aus Cyanallyl entsprechende Säure krystallisirt, schmilzt bei 136° und scheint mit keiner der neun Säuren von derselben Zusammensetzung identisch zu sein. *(Wien. Sitzungsb. LXI. 178)*. — ***Feichtinger**, Ueber die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Bieres. *(Polyt. Journ. CXCVII. 363.)* — **A. Petit** beschreibt *einige Eigenschaften des Eiweiss*. Eine Lösung von 1 Thl. Hühnereiweiss in 9 Thl. Wasser ist nach dem Filtriren völlig klar und wird weder durch Kali noch durch Ammoniak getrübt, trübt sich aber leicht, wenn man das in ihr enthaltene Alkali sättigt. Setzt man zu 10 C.-C. dieser Lösung ungefähr 10 Tropfen conc. Essigsäure, so wird sie fällbar durch Kali, nicht durch Ammoniak; kocht man diese angesäuerte Flüssigkeit, so lässt sie sich nicht blos durch Kali, sondern auch durch Ammoniak fällen. Diese Modificationen werden von einer Aenderung der polarimetrischen Eigenschaften begleitet. Die ursprüngliche Lösung zeigt in 20 Ctmtr. langen Röhren 2° im Soleil'schen Polarimeter, die gekochte angesäuerte Lösung 7°. Zusatz von Alkali zu der angesäuerten und gekochten Flüssigkeit fällt alles Eiweiss, ohne dass man bis zur Sättigung zu gehen brauchte; dies geschieht schon, wenn man $^1/_6$ der Säure neutralisirt. Dieselben molecularen Verbindungen mit Erhöhung des Rotationsvermögens werden durch Alkalien hervorgebracht. Setzt man zu 75 C.-C. der 10proc. Eiweisslösung 1 Grm. Aetzkali und sättigt sofort mit Essigsäure, so

wird ohne Mitwirkung der Wärme alles Eiweiss gefällt. Zwei Bestimmungen, von welchen die eine auf diese Weise, die anderen durch genaues Sättigen des Alkalis und Kochen ausgeführt wurden (wobei das Eiweiss flockig fällt), ergaben übereinstimmende Resultate. Das Eiweiss aus dem Harne verhält sich indess anders. Vf. schreibt diese Vorgänge einer Wasserentziehung zu, welche durch eine innigere Verbindung des Eiweisses mit den Säuren oder Alkalien bewirkt wird und dem Vorgange beim Kochen der Eiweisslösungen sehr ähnlich ist. — Thierkohle kann Eiweiss aus neutralen, sauren oder alkoholischen Lösungen absorbiren. *(Bull. soc. ch. [2] XIV. 148.)* — Bericht über die in England angewandte *Verfahrungsweise zum Reinigen von Schleussenwässern auf chemischem Wege* behufs der Düngergewinnung. *(Polyt. Journ. CXCVII. 373; C.-Bl. 1870. 377.)* — **A. Dollfusz,** Ueber einen durch Anilindämpfe veranlassten Vergiftungsfall. *(Bull. de Mülh. 1870. 206; polyt. Journ. CXCVI. 483.)*

Alb. Ungerer verwendet *Kochsalz zur Glasfabrication* und stellt *Natronsilicate direct aus Kochsalz und Kieselsäure* oder anderen natürlichen und künstlichen Silicaten folgendermassen her. Die Sohle eines Flammofens besteht aus aufrecht gestellten, feuerfesten Backsteinen aus beinahe reinem Quarze, welche nur lose und ohne Bindemittel zusammengestellt werden. Die ungefähr 1 Centim. breiten Fugen werden unten mit gröberem, oben mit feinerem Quarz, sogenanntem Glassande ausgefüllt. Diese Steine stehen in einem Blechkasten auf einer Schicht Kies, in welcher mehrere mit kleinen Löchern versehene eiserne Röhren, die unter sich communiciren, eingebettet sind, so dass in die Röhren geleiteter Wasserdampf gleichförmig durch die Herdsohle mittels der mit Sand gefüllten Fugen dringen muss. Der Blechkasten verhindert das Entweichen der Wasserdämpfe auf anderen Wegen. In den zur dunklen Rothgluth erhitzten Ofen bringt man zuerst eine dünne Schicht Glassand und dann ein Gemisch aus 1 Th. Kochsalz und 2 Th. Glassand. Nachdem die Masse gehörig und überall gleichförmig schwach glühend geworden ist, wird durch die Röhren Dampf unter die Herdsohle geleitet, worauf sich alsbald reichliche Mengen Salzsäure entwickeln, und die Masse schwach zusammenzubacken anfängt. Durch mehrmaliges Wenden wird die Zersetzung vollendet. Dieses Silicat dient mit Vortheil zur Glasfabrication. *(Polyt. Journ. CXCVII. 343.)* — **P. G. Hauenschild,** Ueber hydraulische Magnesia-Kalke und deren Vorkommen und Anwendung in Oesterreich. *(Wien. Sitzungsber. LXI. 203; C.-Bl. 1870. 149.)* — **J. M. Stöckel** in Smyrna, Ueber den Smirgel und dessen Ausfuhr aus Kleinasien. *(Polyt. C.-Bl. XXIV. 1225.)* — *Ueber die Verwendung der Infusorienerde. *(Deutsche Ind. Z. 1870. 349.)* — **Dannenberg,** Mittheilungen über das Vorkommen der Naphta bei Scheraki und Eldar in Transkaukasien. *(Oestr. Z. f. Berg- und Hüttenw. XVIII. 266.)* — Anlage für Leuchtgas aus Wollfett in Färbereien. *(Prkt. Masch. Constr. III. 218.)* — ***Reimann,** Darstellung von Indigocarmin. *(Musterzeitung XIX. 249 u. 255.)* — ***W. Stein,** Zur chemischen Erkennung der Zeugfarben. IV. Die grünen Farben. *(Polyt. C.-Bl. XXIV. 1209.)* — Literarische Notizen über die Fabrication der Eisengusswaaren aus den Jahren 1831—1847. *(B.- u. Hüttenm. Z. XXIX. 300.)* — **B. Turley,** Reisenotizen über nordische Zinkerzlagerstätten. *(Berg. u. Hüttenm. Z. XXIX. 299.)* — **Wedding** u. **Bräuning,** Der Fortschritt der Werkbleientsilberung durch Zink auf den fiskalischen Hütten Preussens (Fortsetzung). Raffiniren des Armbleies und Behandlung des silberreichen Zinkschaumes. *(Oestr. Z. f. B.- u. Hüttenwesen. XVIII. 258 und 269.)* — **E. F. Dürre,** Bemerkungen über den Betrieb der Cupolöfen mit besonderer Berücksichtigung englischer Verhältnisse. *(Deutsche Ind. Z. 1870. 336 u. 347.)* — **Ad. Koch,** Oefen zum Verbrennen pulverförmiger und feuchter Brennmaterialien. *(Polyt. C.-Bl. XXIV. 1202.)* — Brennmaterialverwerthung in Dampfkesselanlagen. I. Charakteristik der zur Zeit gebräuchlichen Dampfkesselanlagen. *(Prkt. Masch. Constr. III. 219.)* — **Huber,** Ueber den Zug in Schornsteinen und die Einwirkung der Witterung auf denselben. Beschreibung des Meiding'schen Versuchsapparates und seiner Anwendung, sowie über die Wirkung verschiedener Schornsteinhüte. *(Z. Ver. deutsch. Ingen. XIV. 383.)*

Ueber isomere Kresole,

von

L. Barth.

Die zwei durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Toluol bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden isomeren Toluolsulphosäuren können durch fractionirte Krystallisation ihrer Kalisalze getrennt werden (Engelhardt und Latschinoff); eine dritte Säure scheint hierbei nicht zu entstehen. Das zuerst anschiessende Kalisalz, welches jene Chemiker *α-toluolsulphosaures Kali* nennen, bildet prachtvolle Krystalle und lässt sich leicht rein darstellen, weniger das später auskrystallisirende *β-toluolsulphosaure Salz.* Durch Zusammenschmelzen der reinen Salze mit Kalihydrat geht die Vertretung von $SH\Theta_3$ durch ΘH ziemlich glatt von Statten und es gelingt auf diese Weise,

aus den Salzen 94—95 p. c. der theoretischen Menge von Kresol zu erhalten. Aus dem schon krystallisirten zuerst anschiessenden Salze erhält man neben Kresol nur Paraoxybenzoësäure und niemals Salicylsäure. Man muss daher dieses Kalisalz als von *Toluolparasulphosäure* stammend ansehen und es ist diese Bezeichnung der näheren Lagerung der Bestandtheile entsprechender, als die früher gewählte; das dieser Säure entsprechende Kresol ist demnach

Parakresol, schmilzt bei 36°, erstarrt wieder bei 34°, siedet bei 197°, kann aber schwierig ganz wasserfrei erhalten werden; Krystalle theils federbartartige, theils massive dicke Prismen, bei gestörter Krystallisation körnig, nur wenig in wässrigem kohlensauren Ammon, sowie in Wasser löslich, leicht dagegen in Ammoniak. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau, mit Salpetersäure gelb und giebt schliesslich ein Nitroproduct. Mit überschüssigem Kalihydrate erhitzt, erhält man schliesslich paraoxybenzoësaures Kali, aus welchem man nach dem Ansäuern mit der Schmelze mit Aether die freie Säure ausziehen kann, die bei 210° schmilzt. Es ist hiernach gewiss, dass die Oxydation der Methylseitenkette durch Kali erfolgen kann, ohne dass gleichzeitig eine andere Substitution wie von $SH\Theta_3$ durch ΘH erfolgen muss.

Das leichter lösliche toluolsulphosaure Salz kann nur schwierig gereinigt werden. Durch 30maliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser erhielt man Krystalle mit $^1/_2$ Mol. $H_2\Theta$ von der Formel $\Theta_7H_7SH\Theta_3 + {}^1/_2H_2\Theta$ (gef. 4,2; ber. 4,1 $H_2\Theta$), während das Parasalz mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Durch Schmelzen mit Kali erhält man der Hauptsache nach neben Parakresol

Metakresol, welches der Salicylsäure angehört; die Schmelze nämlich erwies sich als ein Gemisch von Kresol, Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure. Nach dem Abscheiden der Säuren siedete das Kresol bei 189—190°, setzte bei 38° Krystallwarzen ab, die nach mehrmaligem Schmelzen und Wiedererstarren schon bei —20° fest und bei +1° noch nicht wieder flüssig wurden. Leicht löslich in wässrigem Ammoniak, schwieriger in kohlensaurem Ammon und in Wasser; die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue, nach einiger Zeit trübe und missfarbig werdende Reaction; Salpetersäure erzeugt eine gelbe Färbung, aber viel weniger intensiv als die der entsprechenden Paraverbindung. Nach einiger Zeit und bei mehr Säurezusatz entsteht eine bräunliche Trübung, mit Kali geschmolzen liefert es Salicylsäure und etwas Paraoxybenzoësäure (vergl. Wurtz, *C.-Bl. 1870. 371*); mitunter jedoch ist die Menge der letzteren nicht unbeträchtlich, so dass man im Zweifel sein kann, ob nicht vielleicht durch das Umkrystallisiren ein theilweiser Uebergang der Metaverbindung in die Paraverbindung stattfindet. Reines Metakresol kann daher auf diese Weise nicht erhalten werden.

Orthokresol. Kresol aus Thymol wurde nach dem von Engelhardt und Latschinoff angegebenen Verfahren dargestellt, wobei sich fand, dass die Ausbeute nicht immer gleich war, indem bald mehr bald weniger des von Latschinoff und Engelhardt erwähnten höher siedenden Oeles erhalten wurde. Dieses Kresol erstarrte nicht, sondern wurde in einer Kältemischung nur teigig; es hatte einen Stich in's Gelbliche und siedete zwischen 195 und 200°; gab mit Eisenchlorid in wässriger Lösung eine bläuliche Färbung. Mit wenig Salpetersäure gab es eine gelbe Trübung, mit mehr Salpetersäure eine heftige Reaction und wurde dunkel braunschwarz. Es ist in Wasser und kohlensaurem Ammon schwer löslich, auch in Ammoniak scheint es sich schwieriger als die beiden anderen Kresole zu lösen. Es konnte übrigens nie ganz rein erhalten werden. Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat erhält man aus dem ätherischen Auszuge Krystalle von dem Habitus der Oxybenzoësäure, welche süss schmecken, kein Krystallwasser haben und bei 200° schmelzen. Nach allem diesen ist das Kresol aus Thymol verschieden von den beiden anderen Kresolen und muss als Orthokresol bezeichnet werden. Das oben erwähnte höher siedende Oel scheint ebenfalls ein Gemisch mehrerer Substanzen zu sein, wofür der nicht constante von 200—230° steigende Siedepunkt spricht. Mehrere Analysen ergaben Zahlen, welche den Formeln $\Theta_8H_{10}\Theta$ und $\Theta_9H_{12}\Theta$ oder einem Gemische beider entsprechen.

Versuche zur Ueberführung von Kresol durch die Sulphosäure in Orcin. — Zu diesen Versuchen stand nur Parakresol in einigermassen genügender Quantität zu

Gebote. Parakresolsulphosäure wurde durch 20stündiges Erwärmen mit englischer Schwefelsäure auf 80—90° dargestellt, mit Aether mehrmals ausgeschüttelt (um Spuren von etwa unangegriffenem Kresol zu entfernen), mit kohlensaurem Kalke gesättigt und das Kalksalz in das Kalisalz übergeführt. Mit Kali erhitzt verschmilzt letzteres unschwer. Es konnten daraus Krystalle erhalten werden, die nach dem Umkrystallisiren die Form der

Protocatechusäure zeigten, bei 198° schmolzen und mit Eisenchlorid die schöne grüne, durch Soda blau, dann roth werdende Färbung gaben; gef. 54,3 C, 4,0 H; ber. nach $C_7H_6O_4$: 54,5 C, 3,9 H; da das lufttrockne Salz ausserdem bei 100° 10,4 p. c. Wasser verlor, so kommt den Krystallen die Formel $C_7H_6O_4 + H_2O$ zu (ber. 10,5 H_2O). Es war also wie bei der Toluolsulphosäure neben der Hydroxylirung auch Oxydation der C-haltigen Seitenkette eingetreten. Neben dieser Säure wurde aus der Kalischmelze noch eine geringe Menge von *Paraoxybenzoësäure* gewonnen. Schmelzp. 212°, Reactionen zutreffend; gef. 60,2 C, 4,1 H; ber. für $C_7H_6O_3$: 60,8 C, 4,3 H; ferner gef. in der lufttr. Subst. 11,6 H_2O; ber. für $C_7H_6O_3 + H_2O$: 11,5 H_2O. Es hat also hier jedenfalls eine Substitution von H statt SHO_3 stattgefunden, ähnlich wie beim Schmelzen mancher Jod- und Bromsubstitutionsproducte mit Kalihydrat. — Endlich wurde aus der Mutterlauge von der Paraoxybenzoësäure durch Eintrocknen eine geringe Menge einer braun gefärbten Masse erhalten, deren qualitative Reactionen (namentlich die blau violette bald verschwindende durch Chlorkalk) es wahrscheinlich machen, dass darin wirklich *Orcin* enthalten war; doch reichte das Product zu einer genaueren Untersuchung nicht aus. Auch wiederholte Versuche ergaben kein anderes Resultat; immer war Protocatechusäure das Hauptproduct der Reaction.

Als *Metakresolsulphosäure* auf ähnliche Weise dargestellt und das Kalisalz mit Kali geschmolzen wurde, konnte man aus der angesäuerten Schmelze durch Aether nur wenig ausziehen; die in diesem Auszuge enthaltenen Körper scheinen neu zu sein. Bleizucker giebt einen Niederschlag, der, entbleit, in kleinen farblosen Krystallen anschiesst, deren Lösung von Eisenchlorid bräunlich grün gefärbt, auf Zusatz von Soda missfarbig wird; Chlorkalk giebt eine vorübergehend gelbrothe Färbung; Kali färbt bleibend ziegelroth; Salpetersäure gelb. Das vom Bleiniederschlage Abgelaufene zeigt nach dem Eintrocknen kaum Spuren von Krystallisation; die Menge beider Substanzen war äusserst gering. — *Orthokresolsulphosäure* gab beim Schmelzen mit Kali nur etwas verunreinigte Protocatechusäure.

Hieraus folgt, dass Para- und Orthokresol durch weitere Hydroxylirung und Oxydation dieselbe Säure, gerade wie Para- und Orthooxybenzoësaure es thun, erzeugen, und es scheinen diese Thatsachen für die kürzlich von V. Meyer (*C.-Bl. 1870. 162*) aufgestellte Ansicht zu sprechen, dass nämlich den Orthoverbindungen die Stellung 1,3 zukommt, da sonst die neu eintretende Gruppe SHO_3 resp. OH in einem Falle die von Carboxyl entfernteste, im anderen die demselben zunächst liegende Stelle einnehmen müsste. (*Ann. Chem. Pharm. CLIV. 356.*)

Ueber Sulphotoluid;

von

Rob. Otto und Alfr. Gruber.

Dasselbe wird ganz so wie das Sulphobenzid dargestellt, indem man in reines, durch Wasser abgekühltes, bei 112° siedendes Toluol so lange Schwefelsäureanhydrid einleitet, bis sich aus dem Reactionsproducte beim Verdünnen mit Wasser kein unverändertes Toluol mehr abscheidet, dann die ölige Masse in Wasser giesst und das dabei sich abscheidende Toluid durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. Die Entstehung erfolgt nach:

$$3\,C_6H_5\text{-}CH_3 + 2\,SO_3 = \begin{matrix} C_6H_4\left\langle CH_3 \right. \\ SO_2 \\ C_6H_4\left\langle CH_3 \right. \end{matrix} + C_6H_4\left\langle \begin{matrix} CH_3 \\ SO_3 \end{matrix} \right. + H_2O$$

(gef. 68,8 C, 6,4 H; ber. 68,3 C, 5,7 H). Schöne glasglänzende, geruchlose, durchsichtige, oft mehrere Linien grosse, klinorhombische Prismen (wenn langsam aus Benzol krystallisirt), oder kleine tafelförmige, prismatische Formen (wenn aus heissem Alkohol krystallisirt); Schmelzp. 155—156°, völlig unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Weingeiste und Aether, leichter in siedendem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoffe und Chloroform; in kleinen Mengen erhitzt, unzersetzt flüchtig. — Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure löst es sich allmälig und geht in Toluolschwefelsäure über; wird von rother rauchender Salpetersäure gelöst und durch Wasserzusatz daraus wieder unverändert abgeschieden; giebt beim Erwärmen mit einem Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure krystallisirbare Nitroproducte; bleibt beim Erhitzen im geschlossenen Rohre mit Wasser oder mit concentrirtem alkoholischem Kali bis auf 160° während mehrerer Stunden unverändert. Im Sonnenlichte mit Chlor behandelt zerfällt es (ähnlich wie das Sulphobenzid) unter Austritt von SO_2 in Sulphurülchlorür und chlorhaltige Abkkömmlinge des Toluols; im zerstreutem Tageslichte mit Chlor oder Phosphorchlorid behandelt, zerfällt es (nicht wie das Sulphobenzid) in das Chlorür der Benzolschwefelsäure und Monochlorbenzol, sondern es geht in eine gelbe, ölige, im Chlorstrome vollkommen überdestillirende Flüssigkeit über, während Salzsäure auftritt; aus jener, die eigenthümlich aromatisch riecht, schalten sich kleine Mengen Krystallblättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisirt erst über 300° schmelzen und 46,7 p. c. Chlor enthalten. Eine vollständige Abscheidung dieser krystallisirbaren Verbindung aus dem flüssigen Producte gelang nicht. Letzteres ist über 300° unzersetzt flüchtig; ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlanstoff, wird beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge so gut wie gar nicht angegriffen und ergab bei der Analyse Zahlen, aus denen eine bestimmte Formel nicht abzuleiten ist; gef. 45,1 C, 3,9 H, 38,9 Cl; 45,7 C, 4,4 H; ber. nach der Formel $C_{14}H_{12}Cl_2SO_{21}Cl_2$: 43,5 Cl, 3,1 H, 36,8 Cl. — In demselbon Sinne wirkt auch Phosphorchlorid auf das Sulphotoluid ein; das dabei erhaltene Product enthält 39,2 Chlor. Natriumamalgam zersetzte die alkoholische Lösung, indem Wasser aus derselben eine bei 200—210° unzersetzt siedende, angenehm riechende Flüssigkeit abscheidet, nach deren Entfernung in der alkalischen Lösung ein organisches Natriumsalz zurückbleibt.
(*Ann. Chem. Pharm. CLIV. 193.*)

Ueber die Constitution des Arbutins,

von

Hugo Schiff.

Drückt man das chemische Verhalten des Salicins durch die Formel aus, welche der Verf. in einer früheren Abhandlung (*C.-Bl. 1870. 478*) entwickelt hat, so lässt sich die Beziehung zwischen Salicin und Arbutin in folgender Weise darlegen:

$$C_6H_8(OH)_6 \qquad C_6H_7\begin{cases}O\\(OH)_5\end{cases} \qquad \begin{matrix}C_6H_7\begin{cases}O\\(OH)_4\\O\end{cases}\\ C_6H_4\begin{cases}\\CH_2.OH\end{cases}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_6H_7\begin{cases}O\\(OH)_4\\O\end{cases}\\ C_6H_4\begin{cases}\\OH\end{cases}\end{matrix}$$

Mannit — Glykose — Salicin, Glyko-Saligenin. — Arbutin, Glykohydrochinon.

Im Salicin sind, wie a. a. O. gezeigt ist, die 4 Wasserstoffatome im Glykoseantheile durch Säureradicale vertretbar, während der alkoholische Wasserstoff im Hydroxyl des Salicylantheiles einer Substitution nicht zugänglich ist, beim Arbutin dagegen ist letzteres der Fall, wie aus der Darstellung der folgenden Verbindungen hervorgeht.

Pentacetylarbutin, $C_6H_7\{O.(O.C_2H_3O)_4\text{-}O\text{-}(O.C_2H_3O)\}C_6H_4$ (gef. 54,8 C, 5,7 H; ber. 54,8 C, 5,5 H). Entsteht durch Einwirkung von Chloracetyl oder besser Acetanhydrid auf Arbutin. Man erhitzt beide und fügt nach dem Erkalten das mehrfache Volumen Aether zu. Es entsteht ein weisser, aus glänzenden Schuppen bestehender Niederschlag. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit wird concentrirt und mit Wasser versetzt, worauf sich eine harzige Masse ausscheidet, die nach mehrmaligem Waschen mit Wasser bald in eine farblose Krystallmasse übergeht und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann. Diese Krystalle sowohl als auch die zuerst durch Aether abgeschiedenen sind das Pentacetylarbutin.

Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, sehr löslich in heissem Alkohol; wird, in weingeistiger Lösung mit Schwefelsäure erhitzt, in Essigäther, Glykose und Hydrochinon zersetzt.

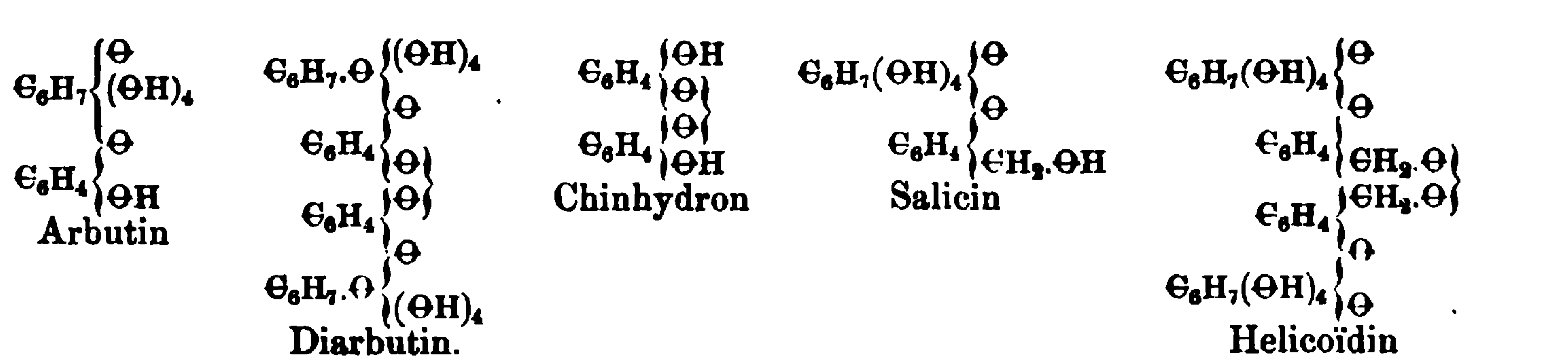
Pentabenzarbutin, $C_6H_7\{O(O.C_7H_5O)_4\text{-}O\text{-}(O.C_7H_5O)\}C_6H_4$ (gef. 71,4 C, 4,6 H; ber. 71,2 C, 4,5 H). Entsteht durch Erhitzen von Chlorbenzoyl mit Arbutin einen Tag lang auf 100°, Versetzen mit Aether und Umkrystallisiren des dabei entstehenden weissen Niederschlages aus Alkohol. Weisses, schimmerndes Krystallpulver, nicht löslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, wird durch concentrirte Salpetersäure gelb gefärbt, sonst nicht verändert. Aus der ätherischen Lösung konnte durch Eindampfen und Wasserzusatz eine geringe Menge von Dibenzarbutin (gef. 64,6 C, 5,0 H, ber. 65 C, 5,0 H) abgeschieden werden, in welchem noch Wasserstoff durch Acetyl vertretbar war, so dass man eine Verbindung mit 2 Benzoyl u. 3 Acetyl, also *Dibenzo-Triacetarbutin* erhielt; dieselbe wurde jedoch nicht näher untersucht.

Dinitropentacetylarbutin, $C_6H_7\{O(O.C_2H_3O)_4\text{-}O\text{-}(O.C_2H_3O)\}C_6H_2(NO_2)_2$. Entsteht durch Behandeln von Pentacetylarbutin mit Salpetersäure, oder leichter durch Einwirkung von Acetanhydrid auf Dinitroarbutin (Strecker). Pentacetylarbutin wird in kalter concentrirter Salpetersäure gelöst und mit Wasser versetzt. Die abgeschiedene krystallinische weisse Verbindung giebt beim Erwärmen mit Kalilauge die für das Nitrohydrochinon charakteristische violette Färbung. Dinitroarbutin wird in warmem Acetanhydrid gelöst und eine Zeit lang nahe zum Kochen erhitzt, bis überschüssiger Aether nichts mehr niederschlägt; dann dampft man ein und versetzt mit Wasser; die dabei erhaltene zähe Masse wird durch Waschen mit Wasser bald krystallinisch. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, reichlich löslich in kochendem Alkohol; in Säuren mit hellgelber Farbe löslich; zersetzt sich erst nach einiger Zeit mit kalter Kalilauge und giebt dann nach kurzem Erwärmen die violette Färbung. In weingeistiger Lösung mit Schwefelsäure erhitzt, entstehen Glykose, Essigäther und Dinitrohydrochinon.

Bleiverbindung des Dinitroarbutins. Eine concentrirte wässrige Lösung von Dinitroarbutin giebt mit einer solchen von basischem Bleiacetat einen pomeranzengelben Niederschlag, welcher sich beim Auswaschen etwas zersetzt. Die Analyse mehrer Präparate ergab zwischen 55 und 64 p. c. Bleioxyd; erstere Zahl würde der Formel $C_6H_7\{O(O_2Pb)_2\text{-}O\text{-}OH\}C_6H_2(NO_2)_2$ entsprechen, während eine Vertretung des sämmtlichen Hydroxylwasserstoffes durch Blei 65 p. c. Bleioxyd erfordern würde.

Auch mit Alkalien, sowie mit Kalk und Baryt geht das Dinitroarbutin Verbindungen ein.

Diejenigen Reactionen, durch welche das Hydrochinon in Chinhydron (grünes Hydrochinon) umgewandelt wird, wirken auch auf das Arbutin ein; durch Einwirkung von frisch gefälltem Silbercarbonat nämlich erhält man Diarbutin oder *Glykochinhydron*, welches als das Glykosid des Chinhydrons aufgefasst werden kann und sich zum Arbutin wie das Helicoidin zum Salicin verhält:



Zur Darstellung des Diarbutins trägt man in eine, auf 50—60° erwärmte Lösung von Arbutin allmälig Silbercarbonat, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt und die weisse Farbe desselben verschwindet, erwärmt dann mit einem geringen Ueberschusse von Carbonat, versetzt mit einigen Tropfen Salzsäure, um etwa gelöstes Silberoxyd niederzuschlagen, filtrirt und dampft die Lösung bei gelinder Wärme bis zur Syrupdicke ein. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol versetzt, wodurch sich krystallinische Flocken abscheiden. Die Reaction hierbei verläuft derart, dass 1 Mol. Silberoxyd auf 2 Mol. Arbutin einwirkt und den Hydroxylwasserstoff des Hydrochinons in der Form von Wasser eliminirt, während die beiden Arbutinreste sich zu Diarbutin vereinigen. Die Zusam-

mensetzung weicht von der des Arbutins kaum ab (gef. 53,2 C, 5,6 H; 53,4 C, 5,7 H; ber. 53,2 C, 5,5 H). Das Arbutin kann wieder Wasserstoff aufnehmen, wenn man es mit sehr verdünnter Schwefelsäure und granulirtem Zink 24 Stunden lang in Berührung lässt: es entsteht wieder Arbutin.

Die Gegenwart von Arbutin lässt sich leicht folgendermaassen nachweisen. Die zu untersuchende Substanz wird mittels eines Glasstabes mit 1 oder 2 Tropfen concentrirter Salpetersäure zusammengerieben, die gelbe Masse mit 4 C.-C. Alkohol in ein Reagensrohr gespühlt, etwa $^1/_2$ C.-C. Schwefelsäure zugesetzt und das Gemenge bei aufgesetztem Kühlrohre einige Zeit zum Sieden erhitzt. Schon nach $^1/_4$ Stunde geben einige Tropfen mit Wasser verdünnt und mit etwas Kalilauge versetzt die charakteristische violette Färbung des Dinitrohydrochinons, welche nach $^1/_2$ Stunde sehr intensiv auftritt. Die Lösung färbt die Haut intensiv scharlachroth. — Mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid färbt sich das Arbutin blau. Sämmtliche, in dieser Abhandlung erwähnten Derivate aber zeigen diese Blaufärbung nicht. (*Ann. Chem. Pharm. CLIV. 237.*)

Neue Methode zur Synthese organischer Säuren;

von

BERTHELOT.

Diese neue Methode beruht auf der Oxydation von Kohlenwasserstoffen. Vf. hat dieselbe zunächst ausgeführt mit dem Aethylen, welches nach $C_4H_2 + O_2 + H_2O_2 = C_4H_4O_4$ Essigsäure, und mit dem Acetylen, welches nach $C_6H_4 + O_2 + H_2O_2 = C_6H_6O_4$ Propionsäure giebt. Diese Oxydation wurde theils mit freiem Sauerstoff, theils mit reiner Chromsäure ausgeführt. Zur *Oxydation des Acetylens mit freiem Sauerstoffe* wurde 1 Vol. Acetylen mit 20 Vol. Luft bei Gegenwart einer verdünnten Kalilösung unter gewöhnlicher Temperatur dem diffusen Lichte ausgesetzt. Nach etwa $^1/_2$ Jahre war der grösste Theil des Acetylens verschwunden, sowie ein Vol. Sauerstoff, etwa $^1/_2$ so gross wie das des Acetylens. Die Hälfte des Acetylens hatte sich in Essigsäure verwandelt, welche isolirt wurde; ein anderer etwas geringerer Theil war zu einer bituminösen C, H und O enthaltenden Substanz verwandelt. Die Bildung derselben aus freiem Sauerstoffe und einem Kohlenwasserstoffe, meint Vf., könnte vielleicht einiges Licht auf den Ursprung gewisser natürlicher Bitumen werfen. Vollständiger als mit Sauerstoff gelingt die Ueberführung des Acetylens in Essigsäure mittels reiner Chromsäure, deren Wirkung jedoch mit der Concentration verschieden ist. Behandelt man das Gas in Gegenwart von nur wenig Wasser, so ist die Wirkung eine sehr stürmische und mit starker Wärmeentwickelung begleitete. Es bildet sich dann Kohlensäure und Ameisensäure sowie eine wechselnde Menge Essigsäure. Um die Essigsäure in reinem Zustande zu erhalten, muss man eine wässrige Lösung von Acetylen anwenden. Nach Zusatz von Chromsäure überlässt man diese der gewöhnlichen Temperatur, wobei sich die Flüssigkeit nach und nach bräunt und nach einigen Tagen das Acetylen verschwunden ist. Die gebildete Essigsäure wurde abdestillirt und im Barytsalze 53,6 p. c. Barium gefunden (ber. 53,7). Die Chromsäure wirkt auch hier viel schwächer als das Oxydationsgemisch von Schwefelsäure und doppelt chromsaurem Kali, was damit zusammenhängt, dass die Chromsäuremischung unter Bildung von Chromalaun die Hälfte des in der Chromsäure enthaltenen Sauerstoffes abgiebt; während die reine Chromsäure nur den 5. Theil ihres Sauerstoffes zur Oxydation verwendet, indem sich ein sehr lösliches, dem schwefelsauren Eisen entsprechendes chromsaures Chromoxyd bildet. Die freie Chromsäure wirkt auf die Kohlenwasserstoffe schon bei gewöhnlicher Temperatur und ihre Wirkung kann durch Erwärmen gesteigert oder durch Verdünnen der Flüssigkeiten verlangsamt werden. Beschleunigt man die Reactionen, so erhält man vorzugweise neutrale Körper: Aldehyde, Acetone, Campher etc.; durch Verlangsamung derselben bilden sich vorzüglich Säuren und namentlich solche von gleichem Kohlenstoffgehalte. Die Oxydationen mit Chromsäure eignen sich also vorzüglich bei der Untersuchung über die Constitution eines organischen Körpers.

Wie bemerkt, giebt das *Allylen* mit Chromsäure Propionsäure, welche gleichfalls isolirt wurde (im Barytsalze gef. 48,7 p. c. Barium, ber. 48,4). Nebenbei entstehen jedoch wechselnde Mengen von Essigsäure und Ameisensäure als Producte einer weiter gegangenen Oxydation. Das hierzu dienende Allylen war aus dem aus Allyljodwasserstoffäther dargestellten Propylenbromür und aus Acetonmonochlorhydrin C_6H_5Cl dargestellt. — *Propylen* C_6H_6 lieferte bei derselben Oxydation ausser Aceton und Essigsäure eine beträchtliche Menge Propionsäure. Diese Säure scheint jedoch nicht das Product einer directen Oxydation zu sein. Es lässt sich auch nicht von dem gleichzeitig gebildeten Aceton ableiten, denn das Aceton wird durch Chromsäure nur in eine einzige flüchtige Säure, Essigsäure, verwandelt. Wahrscheinlich stammt die Propionsäure hier von einer geringen Menge Propionaldehyd ab, welcher sich zunächst aus dem Propylen bildet. Der *Isopropylalkohol* giebt nur Aceton und zwar blos bei Anwendung sehr verdünnter Chromsäure; bei Anwendung concentrirter Säure entstehen Essigsäure und Kohlensäure. Hieraus ergiebt sich, dass die Constitution des Propylens und des Allylens nicht allein aus der des Acetons oder des Isopropylalkohols abgeleitet werden könne; denn dieser Alkohol und dieses Aceton liefern keine Spur Propionsäure, während das Propylen und das Allylen eine beträchtliche Menge derselben geben. — Das *Pinakon* $C_{12}H_{14}O_4$, was sich bekanntlich unter der Einwirkung von Natriumamalgam aus Aceton bildet, wird von einigen Chemikern als eine Art Glykol angesehen, in diesem Falle müsste es Säuren mit 12 oder wenigstens 10 C liefern. Concentrirte Chromsäure verwandelt es aber nur in Aceton; ebenso eine sehr verdünnte Chromsäurelösung bei 30—40°, wobei die Reaction mehrere Tage in Anspruch nimmt. Das Pinakon verhält sich also wie ein Abkömmling von 2 Mol. Aceton, welche sich unter sehr mässig oxydirenden Einflüssen wieder trennen. Bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid liefert das Pinakon anfangs eine Flüssigkeit, welche bald in Form einer campferähnlichen Substanz krystallisirt. Gegen Ende der Destillation geht eine dem Harztheere ähnliche Substanz über, welche ohne Zweifel einen dem Reten ähnlichen condensirten Kohlenwasserstoff enthält; denn eine alkoholische Pikrinsäurelösung bildet mit ihm schön gelbe, der Naphtalinpikrinsäure oder Retenpikrinsäure ähnliche Nadeln. Auch die *Kohle* wird von der Chromsäure und zwar schon in der Kälte angegriffen. Mit trocknem Chlor bei heller Rothgluth behandelte Reiskohle gab so eine kleine Menge Oxalsäure.

Bei der Oxydation des Allylens, C_6H_4, könnte zunächst eine Substanz, $C_6H_4O_2$, entstehen, welche später unter Aufnahme von H_2O_2 in die Propionsäure überginge. Diese Bildung von *Allylenoxyd*, welche der von Aldehyd aus Aethylen, von Aceton aus Propylen entspräche, findet in der That Statt. Behandelt man das Allylen mit doppelt so viel in ihrem Gewichte gelöster Chromsäure, als die Rechnung verlangt und kühlt das Gefäss durch Aufgiessen von kaltem Wasser, so erhält man bei der Destillation der verdünnten Flüssigkeit im ersten Zehntel die fragliche Substanz. Das rohe Destillat wird unterhalb 100° fractionirt, die ersten Antheile gesammelt und das letzte Product mit Pottasche versetzt, wobei sich die Flüssigkeit in zwei Schichten scheidet: die obere Schicht enthält das Allylenoxyd, was den zehnten Theil des Gewichtes vom angewendeten Allylen ausmacht. Man decantirt, trocknet und destillirt, wobei man das zwischen 62 und 63° Uebergehende auffängt. Das Allylenoxyd bildet eine neutrale bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, zuletzt an das Aceton und den Campher oder vielmehr an die Condensationsproducte des Acetons erinnernden Geruch. Es ist eine sehr beständige Verbindung. Man kann sie mit einer titrirten Barytlösung auf 150° erhitzen, ohne dass sich der Titer derselben verändert. Syrupdicke Kalilösung greift es im geschlossenen Gefässe bei 220° und innerhalb einer Stunde selbst bei 300° nicht an; dagegen wird essigsaures Silber bei Gegenwart einer Spur Ammoniak von ihm reducirt. Es ergiebt sich hieraus, dass das mit dem Akroleïn isomere Allylenoxyd von diesem vollständig verschieden ist. Das Allylenoxyd entsteht auch bei der Einwirkung von Allylenhydrat oder Isoallylalkohol auf Chromsäure. Vf. hat diesen Alkohol aus Allylen mit Schwefelsäuremonohydrat auf dieselbe Weise wie den Isopropylalkohol aus Propylen dargestellt. Er bildet eine nicht so flüchtige Flüssigkeit wie das Aceton, ist dem Propylenhydrat ähnlich, riecht wie dieses, nur nicht so scharf, löst sich sehr leicht in Wasser und wird aus diesem durch Pottasche wieder abgeschieden.

Das Allylenoxyd, $C_6H_4O_2$, ist der Typus einer neuen Klasse von Verbindungen, welche den Aldehyden und Acetonen entsprechen. Das erste Glied dieser Reihe würde das Kohlenoxyd C_2O_2 sein; das zweite Glied das noch unbekannte Acetylenoxyd $C_4H_2O_2$. Diese Beziehung würde der gleichzeitigen Bildung von Propionsäure auf Kosten des Allylens entsprechen; denn die Propionsäure unterscheidet sich vom Allylenoxyd nur durch die Elemente des Wassers, ebenso wie die Ameisensäure vom Kohlenoxyd. Wenn indess diese Aufnahme von Wasser unter denselben Bedingungen stattzufinden scheint, unter welchen das Allylenoxyd aus dem Allylen entsteht, so ist doch diese Reaction mit dem einmal isolirten Allylenoxyd nicht gelungen; auch liess sich diese Beziehung nicht durch Entwässern von flüchtigen Fettsäuren darthun. Beim Behandeln von Essigsäure und Buttersäure mit Phosphorsäureanhydrid gelangte man nicht zu dem gewünschten Resultate. Die Buttersäure liefert dabei eine kleine Menge Kohlenoxyd, bei 144° siedendes Butyron, $C_{14}H_{14}O_2$, einige noch schwerer flüchtige acetonähnliche Körper, und endlich eine dicke Flüssigkeit, welche mit den schweren und wenig flüchtigen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers Aehnlichkeit besitzt. Die Oxydationsproducte des Allylens: Allylenoxyd, Propionsäure und Malonsäure, $C_6H_4O_8$, zeigen dieselben Beziehungen zu einander, wie das Camphen, $C_{20}H_{16}$, zu Campher, $C_{20}H_{16}O_2$, Campholsäure, $C_{20}H_{16}O_4$ und Camphersäure, $C_{20}H_{16}O_8$, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Propionsäure und die Malonsäure aus dem Allylen, aber, wenigstens bis jetzt, nicht aus dem Allylenoxyde haben erhalten werden können, während die Campholsäure und die Camphersäure direct vom Campher abgeleitet werden können. (*Bull. soc. chim.* [*2*] *XIV. 113*).

Kleine Mittheilungen.

Ueber die künstliche Bildung des Graphites; von Prof. Dr. R. Wagner. Verfasser sucht die Bildung des Graphites in der Natur, sowie durch chemische Reaction auf die Zersetzung von Cyanverbindungen zurückzuführen. Er bemerkt, dass die aus der Cyanwasserstoffsäure sich mit ausscheidende schwarze Masse (früher *Azulmsäure* genannt) nach dem Auskochen mit verdünnter Salpetersäure und Auswaschen mit Wasser aus Graphitblättchen neben einem schwarzen amorphen Körper bestehe. Ferner hebt er hervor, dass der sogenannte Hohofengraphit, welcher sich aus gewissen Sorten von Roheisen während des Erkaltens und Erstarrens und aus einigen Eisenschlacken ausscheidet, vielleicht gleichfalls als das Product der Zersetzungen von Cyanverbindungen anzusehen sei, da man gegenwärtig wisse, dass bei der Reduction der Eisenerze im Hohofen nächst dem Kohlenoxydgase die Cyanwasserstoffsäure als reducirendes Agens eine Hauptrolle spiele. Nicht der im flüssigen Roheisen in reichen Mengen gelöste Kohlenstoff sei es, welcher sich beim Erstarren als Graphit abscheide, sondern der Graphit entstehe aus den Cyanverbindungen, die im Roheisen und in der Schlacke vorkommen und deren Cyan sich in Graphit und Stickstoff spaltet, welch letzterer in Form von Ammoniak in jedem Hohofen so massenhaft auftrete, dass täglich viele Centner Salmiak als Nebenproduct bei der Roheisenproduction gewonnen werden können. Von grösserer Wichtigkeit ist nach dem Verf. die Graphitbildung aus Cyannatrium, welches in dem Processe der Sodafabrication nach Leblanc's Verfahren entsteht. In einem bestimmten Stadium der Umwandlung der Soda in Aetznatron erleidet das Cyan eine Spaltung und es scheidet sich der dabei entstehende Graphit, wie schon Pauli 1861 dargethan hat, in reichlichstem Maasse auf der Oberfläche der Lauge ab. In dem vom Zollvereine herausgegebenen amtlichen Berichte über die Ergebnisse der Londoner Industrieausstellung des Jahres 1862 hat Verf. auf die Bedeutung dieser Art von Graphitbildung für die Technik, namentlich für die Bleistiftindustrie aufmerksam gemacht. Die Quantität des so producirten Graphites war aber sehr gering. Gegenwärtig steht die Angelegenheit in einer weit günstigeren Phase, seitdem es dem Director der chemischen Fabrik zu Aussig in Böhmen, M. Schaffner, gelungen ist, grosse Massen des Graphites als Nebenproduct bei der Sodafabrication darzustellen. (*Wagner's Jahresb. 1869, 230; Pol. Centralbl. XXIV, 1221.*)

Ueber die Darstellung der Kieselflusssäure im Kleinen; von Prof. Fr. Stolba in Prag. Der Flussspath enthält mitunter Schwerspath, Bleiglanz, Schwefel- und Kupferkies, von denen die Sulphide insofern von Nachtheil sind, als sie schwefelige Säure entwickeln. Da mancher Flussspath auch merkliche Mengen organischer Stoffe enthält, so ist in solchen Fällen ein Ausglühen

des Pulvers bei Luftzutritt nothwendig. Statt des Flussspathes kann auch Kryolith verwendet werden, doch ist er theuerer und weniger leicht zu beschaffen. Der gewöhnliche Quarzsand ist oft mit verbrennlichen Stoffen verunreinigt und muss dann abgeschlämmt, mitunter auch ausgeglüht werden; besser ist es, man wendet das feine Pulver ausgeglühter Quarzstücke an. Auch benutzt man häufig gepulvertes Glas. Verf. benutzt seit längerer Zeit mit Vortheil den Lepidolith von Bozna in Mähren, der leicht zu beschaffen, rein und billig ist, sich ausserdem leicht pulverisiren lässt und mit der Mischung sehr leicht Fluorkiesel entwickelt; ferner giebt er Gelegenheit zur Gewinnung merklicher Mengen von Lithium-, Cäsium- und Rubidiumverbindungen. Aus 5 Pf. Lepidolith hat der Verf. 18 Gr. Cäsiumzinnchlorid abgeschieden. Endlich lässt sich auch Beryll anwenden, der aber sehr fein gepulvert sein muss und eine hohe Tempeıatur zur Zersetzung braucht. Die Schwefelsäure wird stets in Form von englischer Schwefelsäure angewendet, und zwar möglichst concentrirt, weil mit der Abnahme der Concentration auch die Wirkung auffallend abnimmt. Hierbei ist zu bemerken, dass in der neuesten Zeit die Säure zur Erhöhung ihres spec. Gew. absichtlich mit gewissen löslichen Sulphaten (Bittersalz) verfälscht wird; ausserdem kommt noch die Verunreinigung durch Arsen- und Salpetersäure in Betracht. Um diese zu entfernen, müsste man die Säure im Freien mit $^1/_4$ p. c. ihres Gewichtes Salmiakpulver mengen und erhitzen. Das Verhältniss der Bestandtheile richtet sich nach dem Material: bei Sand und Flussspath wendet man gleiche Theile an, bei Glaspulver auf 1 Th. Flussspath $1^1/_4$—$1^1/_2$ Th. von jenem, ebenso bei Kryolith. Die Bestandtheile müssen auf das Innigste gemengt und vollkommen trocken sein. Von der Schwefelsäure soll man 6—9 Th. auf 1 Th. Flussspath und 1 Th. Quarz anwenden, da bei diesem Verhältnisse die Mischung nicht so leicht überschäumt, als wenn sie dicker ist. Bei Anwendung geräumiger Gefässe kann man aber recht wohl eine concentrirtere Mischung anwenden (2 Th. Säure auf 1 Th. Flussspath und 1 Th. Quarz). Wendet man Lepidolith an, so ist das beste Verhältniss 1 Th. desselben auf 1 Th. Flussspath und $3^1/_2$ Th. Schwefelsäure. — Als Apparat benutzt der Verfasser einen gusseisernen Topf von entsprechender Grösse (1—3 Liter); am besten einen solchen, dessen Glasur abgesprungen ist. Den Deckel desselben bildet ein umgekehrter Glastrichter mit kurzem, aber weitem Halse, der so ausgewählt ist, dass er in die Mündung des Topfes eben passt. Der Hals desselben wird mittels eines weiten Korkes mit einem möglichst weiten umgebogenen Gasentwickelungsrohre verbunden. Sobald der Versuch beginnen soll, bringt man das Gemisch in den Topf, mengt es rasch mit der Schwefelsäure, setzt den Trichter auf und verschmiert den Zwischenraum zwischen Trichter und Topfrand mit Thonbrei. Man erwärmt dann mittels einer Gasflamme und steigert die Temperatur allmälig. — Als Absorptionsgefäss bedient sich der Verf. einer weithalsigen Flasche, durch deren Kork das schräg nach unten gehende Gasentwickelungsrohr eingeführt wird. Die (schrägstehende) Flasche wird soweit mit Wasser gefüllt, dass die Oberfläche desselben dicht unter der Mündung der Gasableitungsröhre sich befindet. Durch den Kork geht neben dem Glasrohre und parallel mit demselben ein massiver, am unteren Ende umgebogener Glasstab, der als Rührvorrichtung dient, damit die Wasseroberfläche immer wieder von der abgeschiedenen Kieselsäure befreit werden kann. — Zur Verarbeitung des Rückstandes auf Cäsium oder Rubidium kocht man denselben mit einer hinreichenden (5—6 Vol.) Wassermenge, fügt dann in kleinen Theilen gereinigte Pottasche (auf 100 Gr. Lepidolith etwa 4 Gr. Pottasche) hinzu und filtrirt die siedend heisse Flüssigkeit durch einen Filzbeutel. Die Flüssigkeit setzt, gehörig concentrirt, eine hinreichende Krystallisation von cäsium- und rubidiumhaltigem Kalialaun ab, welcher mit dem bekannten Verfahren von Redtenbacher durch wiederholtes Krystallisiren aus der 8fachen Menge Wasser auf Caesium- und Rubudiumalaun verarbeitet wird. Aus diesem Gemische lässt sich dann durch wiederholte Krystallisation jeder der beiden Alaune für sich darstellen. Besser ist es jedoch, die kleineren Quantitäten dieser Alaune mit der hinreichenden Menge möglichst concentrirter heisser Salzsäure zu lösen und aus der Lösung unter Zusatz von Zinnchloridlösung und concentrirter Salzsäure das Cäsium als Cäsiumzinnchlorid zu fällen. Die Rubidium haltende Flüssigkeit wird durch Eindampfen von dem Salzsäureüberschusse befreit und das Rubidium mittels concentrirter Kieselflusssäure als Kieselfluorrubidium abgeschieden. Letztere Verbindung kann durch Erhitzen mit Salmiak oder Schwefelsäure leicht zersetzt werden. Die Mutterlauge von der Krystallisation des Alauns wird zum Kochen erhitzt und so lange Soda hinzugefügt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Man filtrirt von dem gefällten Thonerdehydrate ab, lässt das Glaubersalz krystallisiren, fügt zu der Mutterlauge noch etwas Soda hinzu und dampft zur Trockne ein, wobei sich rohes, kohlensaures Lithium absetzt, welches durch Behandeln mit einer genügenden Menge Wasser von den leichter löslichen Salzen getrennt wird. *(Pol. Journ. CXCVII, 336).*

Darstellung von Flechtenspiritus nach Sten-Stenberg; von C. Stahlschmidt. Nachdem Sten-Stenberg im Jahre 1867 gezeigt hatte, dass die Cellulose der Flechten, mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gekocht, leicht und vollständig in Traubenzucker übergeführt werden kann, sind in Schweden bereits 12 Flechtenbranntweinbrennereien in regelmässigem Betriebe, ebenso einige in Norwegen und Finnland. Man benutzt Mannmoos, isländisches Moos und Rennthiermoos: 1. gab 73,4, 2. 72, 3. 78. p. c. Traubenzucker von der angewandten Moosmenge. Die Ueberführung in Zucker geschieht im Grossen durch Kochen mit verdünnter Salzsäure. Man wendet 7—10 p. c. Säure von 1,165 sp. Gewicht an und verdünnt mit so viel Wasser, dass eine sechsprocentige Säure resultirt. Es werden 1500 Pfd. Moos bei jeder Operation in Arbeit genommen, welches in grossen Holzbottichen mit Wasserdampf von $1^1/_2$—2 Atmosphären Spannung behandelt wurde. Moos und

Säure werden portionenweise eingetragen und zeitweise unter Absperrung des Dampfes durchgearbeitet, wodurch sie gewöhnlich nach vier Stunden in einen gleichförmigen Brei übergehen. Zur vollständigen Ueberführung in Zucker ist noch 4—5stündiges Kochen nöthig. Um die Beendigung des Processes zu bestimmen, verdünnt man eine Probe mit destillirtem Wasser, filtrirt und setzt einige Tropfen Alkohol von 88 p. c. zu; so lange noch eine Fällung entsteht, muss weiter gekocht werden, bis die Probe klar bleibt. Die fertige Masse wird mit warmem Wasser gemischt, nochmals mit Dampf erwärmt, in grossen Gefässen mit Kalk oder Kreide neutralisirt, auf Kühlschiffen bis 32—40° C. abgekühlt, in die Gährungsbottiche gebracht und mit 3—8 p. c. Kunsthefe versetzt. Die Gährung ist nach vier Tagen beendigt, das Abtreiben geschieht in einem Pistorius'schen Apparate, wie gewöhnlich. Der Moosbranntwein hat einen an Genever erinnernden Geschmack, welcher von den im Moos nie fehlenden Tannennadeln und Zweigen herrühren soll. Der aus reinem Moose bereitete Spiritus besitzt einen angenehmen, schwach mandelartigen Geruch und Geschmack, welcher durch Kohle beseitigt werden kann, so dass derselbe im gereinigten Zustande dem besten Getreide- oder Kornspiritus ebenbürtig zur Seite gestellt werden kann. *(Z. d. Ver. deutsch. Ing. XIV, 7; Pol. Journ. CXCVII, 177.)*

Ueber Weldon's Verfahren der Chlorentwickelung mittels zu regenerirenden Calciummanganites *(C.-B. 1870, 76)* spricht sich L. Mond in Warrington dahin aus, dass der bedeutende praktische Werth jetzt ausser allem Zweifel stehe. Dasselbe finde Anwendung in der Fabrik von Gamble und Söhnen in St. Helens seit über einem Jahre und in der Fabrik von Gaskell Deacon u. Comp. in Widnes (Lancashire) seit etwa 4 Monaten. Die zuletzt Genannten stellten jetzt etwa 1000 Centr. Chlorkalk pro Woche mittels dieses Verfahrens dar und es seien im gegenwärtigen Augenblicke eine grosse Zahl englischer und mehrere continentale Fabriken mit der Einführung desselben beschäftigt. Von letzteren macht Verf. die Fabriken zu Aussig und die Silesia zu Saarau in Schlesien namhaft. Er habe das Verfahren mehrmals in vollem Betriebe gesehen und könne, soweit sich vom Sehen urtheilen lasse, ihm nur das beste Zeugniss geben. Die Apparate seien einfach und solid, weder sehr kostspielig, noch vielen Reparaturen ausgesetzt und der Process scheine leicht und regelmässig zu verlaufen. Auch hat Verf. über diesen Punkt von allen Seiten nur die beste Auskunft erhalten. Ueber die wirklichen Kosten des Verfahrens hat er dagegen leider nichts Zuverlässiges erfahren; die Fabrikanten sprächen sich hierüber nicht gern aus; doch werde eine bedeutende Rentabilität bei den jetzigen Braunsteinpreisen (4 Pf. Sterl. 15 Sh. p. Tonne von 70 p. c. MnO_2) von allen Seiten anerkannt. Unter allen Umständen aber habe das Verfahren das grosse Verdienst, die lästigen Chlorrückstände vollständig zu beseitigen und zwar auf eine weit einfachere, rationelle und vor Allem vollkommnere Weise, als es durch das Verfahren der Fabrik zu Dieuze jemals möglich geworden wäre. *(Wagner, Jahrb. 1869, 202; Pol. C.-Bl. XXIV. 1221.)*

Ein neues Lichtblau von Bardy (Französisches Patent). Diphenylamin und Jodmethyl wirken schon unter 100° auf einander ein, wobei mehr oder weniger methylirtes Diphenylamin entsteht. Dieses Verfahren, welches sich für Laboratorien ganz gut eignet, wurde von Bardy dahin abgeändert, dass man in geschlossenen Gefässen unter Druck eine Mischung von Diphenylamin und Holzgeist erhitzt. Das Methyldiphenylamin, welches man auf diese Weise erhält, ist ein schwaches Alkali und entsteht in Form einer öligen Flüssigkeit, welche bei 0° noch flüssig ist. Man unterscheidet den Körper leicht von dem Diphenylamin durch die Eigenschaft des letzteren in Berührung mit Salpetersäure blau zu werden, während das Methyldiphenylamin mit demselben Reagens eine violette Färbung giebt. Das Methyldiphenylamin lässt sich leicht in Farbstoffe überführen, wenn man dasselbe oxydirenden Agentien zusetzt. Wie man dies mit dem Methylamin that und je nachdem man mehr oder weniger steigert, erhält man nach Belieben eine violette oder blaue Farbe, oder eine Mischung beider Substanzen, d. h. ein röthliches Violet oder ein bläuliches Roth. Die Körper, welche diese Umwandlung bewirken können, sind Arsensäure, Salpetersäure, Metallsalze, Bromüre und Jodüre der Metalle, Jod, chlorsaures Kali, $1\frac{1}{2}$ Chlorkohlenstoff, Chloral, Pikrinsäure etc. Das Patent schweigt darüber, welchem von diesen Körpern der Vorzug zu geben ist, sowie auch über die anzuwendende Quantität und über die Temperatur. Reimann, der darüber berichtet, ist der Meinung, dass das wasserfreie Zinnchlorid möglichenfalls ein besseres Resultat geben könne, als die Arsensäure. (Das Diphenylamin ist in den Händen Girard's und de Laire's ein Industrieproduct geworden und wird vielfach für die Zwecke der Farbenfabrication hergestellt, indem man 1 Aequ. Anilin mit 1 Aequ. chlorwasserstoffsaurem Anilin in dampfdichten Gefässen erhitzt.) *(Mon. scient. durch Musterzeitung, XIX, 214.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 39. **Chemisches Central-Blatt.** 28. September 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

***Edm. J. Mills**, Ueber die chemische Activität der Nitrate. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 348.)* — **Böttger** beschreibt einen Vorlesungsversuch *zur Demonstration einer leicht ausführbaren Sublimation*. Man bringt salzsaures Naphtylamin in ein flaches Schälchen, setzt dasselbe in das ausgeschlagene runde Loch einer Pappscheibe, bringt diese über ein mit sehr kleiner Flamme brennendes Lämpchen und bedeckt die Pappscheibe mit einer weiten und hohen Glasglocke. Nach kurzer Zeit sublimirt das Salz in Gestalt ausserordentlich lockerer, schneeweisser Flocken massenhaft und mit grosser Leichtigkeit. *(Jahresber. d. phys. V. in Frankfurt a. M. 1868—1869. Mai 1870. S. 88; J. pr. Ch.* [2] *II. 137.)* — **A. W. Hofmann** giebt ein neues Verfahren zur *Diagnose der primären, secundären und tertiären Amine an*. Nur die primären Amine geben beim Behandeln mit Chloroform u. alkoholischer Kalilauge Isonitrile, die an ihrem Geruche leicht kenntlich sind; man löst einige Ctgrm. der Base in Alkohol, setzt im Reagenzglase alkoholische Natron- oder Kalilösung u. einige Tropfen Chloroform zu und erwärmt gelinde, wobei sich unter lebhaftem Aufwallen die betäubenden Dämpfe des Isonitrils entwickeln. Ferner liefern die primären und die secundären Amine Senföle; man löst einige Ctgrm. Basis in Alkohol, setzt etwa die gleiche Menge Schwefelkohlenstoff zu, dampft etwa zur Hälfte ab und kocht die Flüssigkeit, welche nun die sulphocarbaminsaure Basis enthält, mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid, wobei der Geruch des betreffenden Senföles hervortritt. Diese letztere Reaction geben nur die secundären Amine der fetten Reihe (nicht die der aromatischen) oder Mischlinge, in welchen die Amidirung der fetten Hälfte der Verbindung vollendet ist. *(Ber. ch. Ges. III. 767.)* — **A W. Hofmann** beschreibt eine *neue Bildungsweise der Isonitrile*. Vf. hat gezeigt, dass sich das Allylsenföl sowie das Phenylsenföl mit Triäthylphosphin zu N- und P-haltigen Harnstoffen verbinde, welche bei höherer Temperatur in Triäthylphosphin und flüssige Körper von unangenehmem Geruche zerfallen *(Ann. Suppl. I. 57.)*; diese letzteren erwiesen sich nun als die entsprechenden Isonitrile. Die Senföle der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe verhalten sich in derselben Weise. *(Ber. ch. Ges. III. 766.)*

A. W. Hofmann empfiehlt als *Reaction auf Chloroform* dasselbe mit alkoholischer Natronlösung und einem primären Monamin (Anilin) zu erwärmen; es entsteht dabei das an seinem Geruche erkennbare Isonitril. Bromoform und Jodoform geben dieselbe Reaction, ebenso Chloral, das Chloräthyliden, das nur 1° niedriger siedet als das Chloroform, dagegen nicht. Auf diese Weise lässt sich 1 Thl. Chloroform, in 5000—6000 Thl. Alkohol gelöst noch sicher erkennen. *(Ber. ch. Ges. III. 769.)* — **C. Chojnacki** hat *Verbindungen des Aethylens mit Eisenbromür und Platinbromür* dargestellt. Ursprünglich war beabsichtigt, die Verbindung, welche KACHLER *(C.-Bl. 1869. 605)* aus Aether und Eisenchlorid erhalten hatte, aus Aethylen und Eisenchlorür darzustellen, wie BIRNBAUM die Zeise'sche Ver-

bindung aus Platinchlorür und Aethylen; das Eisenchlorür oxydirte sich aber zu leicht. Es wurde nun eine Lösung von Eisenbromür unter Abschluss der Luft und unter einem Drucke von 4—5 Zoll Quecksilber mit Aethylen gesättigt, im Kohlensäurestrome abgedampft, die sich ausscheidenden Krystalle mit Aether gewaschen u abgepresst. Sie waren fast farblos (schwach grünlich), sehr leicht löslich in Wasser und sehr zerfliesslich, hielten sich in einer Kohlensäureatmosphäre unverändert, färbten sich an der Luft schnell braun. Ihre Zusammensetzung entsprach $C_2H_4.FeBr_2 + 2H_2O$ (gef. 19,94 p. c. Fe, 56,5 Br u. 13,4 H_2O; ber. 20 Fe, 57 Br, 13 H_2O). Eine Lösung der Krystalle in einer conc. Bromkaliumlösung setzte im trocknen Vacuum lange, fast farblose Prismen ab, welche Eisen, Brom, Kalium und Aethylen enthielten. Aethylenbromür wirkte auf reducirtes Eisen selbst bei 150° nicht ein, ebensowenig auf Platinschwamm. — Eine alkoholische Lösung von Platinbromid wurde am Rückflusskühler gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr durch Bromkalium gefällt wurde; beim Verdunsten der mit KBr versetzten Flüssigkeit schied sie eine kleine Menge eines schwarzen Pulvers und darauf hellgelbe Nadeln ab, welche, aus Wasser krystallisirt, die Formel $C_2H_4.PtBr_2.KBr + H_2O$ besassen (gef. 37,7 p. c. Pt, 45,4 Br, 7,6 K, 4,2 H_2O; ber. 37,8 Pt, 45,9 Br, 7,5 K, 3,5 H_2O). *(Ztschr. Ch. [2] VI. 419.)* — *W. C. **Judson**, Beiträge zur Geschichte der Trichloressigsäure und Trichlorcrotonsäure. *(Ber. ch. Ges. III. 782.)* — **A. Giesecke** hat das *Rautenöl* untersucht. Zur Gewinnung des sauerstoffhaltigen Bestandtheils aus demselben erwies sich das Schütteln mit saurem schwefligsauren Alkali als unpraktisch und ungenügend; das Oel wurde daher sorgfältig (30 mal) fractionirt und so ³/₅ desselben von der Zusammensetzung $C_{11}H_{22}O$, dem Siedep. 225—226° und der Dichte 0,8268 bei 20,5° abgeschieden. Das Product war völlig farblos und wasserhell, besass einen schwach apfelsinartigen Geruch und fluorescirte bläulich violet; es erstarrte bei + 6° vollständig u. schmolz erst wieder bei 15°. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure lieferte es als einzige Producte Pelargonsäure und Essigsäure. Die P. siedete constant bei 248—250°, erstarrte vollständig bei 0° und schmolz bei + 7° wieder. Die Analysen des Barium-, Calcium-, Kupfer- und Silbersalzes stimmten genau mit der Zusammensetzung der pelargonsauren Salze. Das Calcium- u. Bariumsalz krystallisiren in farblosen, sich fettig anfühlenden Blättchen, lösen sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und werden von Basen dargestellt durch Fällen des Ammoniumsalzes mit den entsprechenden Chloriden; das Bariumsalz ist wasserfrei. Das Kupfersalz ist ein hellgrüner Niederschlag, der beim Erhitzen in der Flüssigkeit dunkelgrün wird und sich harzartig zusammenballt. selbst in siedendem Wasser unlöslich, in Alkohol aber mit tief grüner Farbe löslich ist: schmilzt bei 258°. Das Silbersalz ist ein weisser, in siedendem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Von der Essigsäure wurde das Barium- und Silbersalz analysirt. Hiernach ist der sauerstoffhaltige Antheil des Rautenöls *Methylcaprinol*, C_9H_{19}-$CO.CH_3$, wie Strecker vermuthete (die Synthese desselben von v. Gorup-Besanez und Grimm, *C.-Bl. 1870. 420.*, war Vff. zur Zeit ihrer Untersuchung nicht bekannt); auch für dieses gilt die von Popoff für die Oxydation der Acetone aufgestellte Regel. — Das Methylcaprinol lässt sich nur schwierig in den entsprechenden secundären Alkohol überführen. Eine unvollständige Lösung des Acetons in verdünntem Alkohol wurde in einem cylindrischen Gefässe mit metallischem Natrium behandelt und das Product fractionirt, wobei die grösste Menge bei 228 bis 233° überging, während ein sehr hoch siedendes, allmälig krystallinisch erstarrendes Product, offenbar eine pinakonartige Verbindung, zurückblieb. Aus dem Destillate konnte nur durch wochenlang fortgesetztes Behandeln mit saurem schwefligsauren Natron alles unveränderte Aceton entfernt werden. Der so erhaltene *secundäre Hendekatylalkohol*, CH_3-$CH(OH)$-C_9H_{19}, ist farblos, fast so dickflüssig wie das Glycerin, unlöslich in Wasser, siedet bei 228—229° und hat bei 19° eine Dichte von 0,8268. Mit Brom und Phosphor liefert er ein Bromür, das bei der Destillation in HBr und bei 192—193° in Hendekatylen, $C_{11}H_{22}$, zerfällt. — Durch Phosphorchlorid wird das Aceton in ein bei ungefähr 270° siedendes Chlorid, $C_{11}H_{22}Cl_2$, verwandelt, dass sich aber bei der Destillation in das bei 221—223° siedende Chlorid, $C_{11}H_{21}Cl$, zersetzt. Bei längerem Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung auf 130° liefern beide Chloride einen zur Acetylenreihe gehörigen Kohlenwasserstoff vom Siedep. 198—202°. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 428.)* — **John Barringer** und **R. Fittig** haben die *Sorbinsäure*, $C_6H_8O_2$, untersucht, welche ihrer Zusammensetzung nach isomer ist mit den durch indirecte Wasserstoffentziehung aus den Säuren der Oelsäurereihe entstehenden Säuren, C_nH_{2n} (Palmitolsäure etc.). Die Eigenschaften der S. fanden Vff. wie Hoffmann angegeben hat, nur war sie nicht unzersetzt destillirbar. Die ganz reine Säure beginnt bei etwa 225° zu sieden, ein Theil geht dabei unverändert über, ein anderer Theil verwandelt sich aber in eine sehr dicke braune, beim Erkalten harzartig verhärtende Masse, aus der sich selbst beim Erhitzen mit Wasser keine Sorbinsäure regeneriren lässt. Bei der Destillation tritt ferner der Geruch nach Akroleïn auf und die unter 230° destillirte Säure ist nicht so rein, wie die angewandte. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich die S. leicht und wie es scheint ohne Zersetzung. — Natriumamalgam verwandelt die S. ausserordentlich leicht in die der Oelsäurereihe angehörige, mit der Brenzterebinsäure und der Aethylcrotonsäure isomere *Hydrosorbinsäure*, $C_6H_{10}O_2$. Capronsäure entsteht dabei nicht. Die H. ist flüssig,

farblos, riecht eigenthümlich schweissartig, löst sich wenig in Wasser, hat bei 19° eine Dichte von 0,969, siedet bei 201° (corr. 204,5°) und bleibt bei —18° noch flüssig. Ihr Calciumsalz, $(C_6H_9O_2)Ca + H_2O$, bildet leicht lösliche, nadelförmige, zu Gruppen vereinigte kleine Nadeln; das Bariumsalz krystallisirt in wasserfreien, sehr schönen, seideglänzenden, leicht löslichen Nadeln; das Kupfersalz, gleichfalls wasserfrei, ist ein grünblauer Niederschlag, der schon bei 100° anfängt etwas Säure zu verlieren und bei 180—185° zu einer tief grünen Flüssigkeit schmilzt. Das (wasserfreie) Silbersalz ist ein weisser, sich bei 90 bis 100° bräunender, in Wasser unlöslicher Niederschlag; der Aethyläther eine farblose, fruchtartig riechende, bei 166—167° siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Brom giebt mit der H. unter schwacher Entwickelung von HBr ein sehr dickflüssiges, nicht unzersetzt destillirendes Dibromid, welches beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung wieder Sorbinsäure liefert; daneben entsteht die flüssige bromhaltige *Monobromhydrosorbinsäure*. Bei 180°, wobei Frankland und Duppa die Aethylcrotonsäure in Buttersäure und Essigsäure zerlegten, bleibt die H. unverändert; in höherer Temperatur entstehen nur Buttersäure und Kohlensäure. Beim Zusammenreiben von 1 Mol. S. mit 2 Mol. Br unter Wasser entsteht ein festes Tetrabromid, $C_6H_4Br_4O_2$, und eine flüssige Verbindung (wahrscheinlich Dibromid); das Tetrabromid erhielt man durch öfteres Krystallisiren des Productes in grossen, durchsichtigen, glasglänzenden (monoklinen?) Krystallen, die sich selbst in siedendem Wasser ausserordentlich schwer lösen und daraus in haarfeinen weissen Nadeln krystallisiren. Das Tetrabromid schmilzt bei 178—180°, löst sich in kohlensauren Alkalien und wird durch Säure wieder unverändert gefällt. Wenn man diesem Tetrabromid durch alkoholische Kalilösung alles Brom entziehen kann, so wird die der Benzoësäure homologe Säure $C_6H_4O_2$ entstehen. — Die *Parasorbinsäure* erwies sich als unreine Sorbinsäure. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 425.)* — **A. W. Hofmann** schlägt als *Reaction auf* kleine Mengen *Cyanursäure* die Darstellung des in heisser conc. Natronlauge schwer löslichen Natronsalzes vor. Die Lösung wird auf einem Uhrglase mit conc. Natronlauge versetzt und einige Augenblicke über der Flamme erwärmt; an der Stelle, wo die Flamme auftrifft, erscheinen prächtige Nadeln, die beim Erkalten wieder verschwinden, wenn die Lösung nicht zu concentrirt ist. Das Salz hat die Zusammensetzung $Na_3C_3N_3O_3$ (gef. 36,2 p. c. Na und 21,6 N; ber. 35,4 Na und 21,5 N). *(Ber. ch. Ges. III. 770).* — **A. W. Hofmann** berichtet über eine *neue Klasse von Cyanursäureäthern*. Das Polymere, welches sich bei der Berührung von Phenylcyanuret mit Triäthylphosphin bildet, ist weder identisch mit dem Phenylcyanuret aus Triphenylmelamin *(C.-Bl. 1870. 262)*, dessen Schmelzp. bei 260° liegt, noch mit dem bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Phenol entstehenden Isophenylcyanuret *(C.-Bl. 1870. 261)* vom Schmelzp. 224; das durch Polymerisation entstandene Cyanuret schmilzt bei 175° und weicht auch in den übrigen Eigenschaften von den anderen Cyanureten ab. In ähnlicher Weise werden auch das Aethyl- und das Methylcyanat polymerisirt. Das Aethylcyanat geht mit Triäthylphosphin bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller bei 100° unter Druck in eine zähe Flüssigkeit über, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt; das Methylcyanat verwandelt sich augenblicklich und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung in eine schöne Krystallmasse. Die aus dem Aethylcyanat entstandene Verbindung schmilzt bei 95° und ist wohl mit dem bekannten Aethylcyanurete identisch; der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Methylcyanuretes liegt bei 175°, der des Methylisocyanuretes bei 132°, der der neuen Verbindung bei 98°. Vf. nimmt an, dass das Phenylcyanuret der Cyanursäure, das neue Phenylcyanuret aber der Dicyansäure entspricht. *(Ber. ch. Ges. III. 766.)* — **A. W. Hofmann** empfiehlt zur *Trennung der Aethylbasen* auf's Neue ihre Behandlung mit Oxaläther, wobei der Aether sowie das Gemisch der Basen wasserfrei angewendet werden müssen. Das Aethylamin giebt dabei das schön krystallisirende, in Wasser äusserst schwer lösliche Diäthyloxamid, das Diäthylamin giebt diäthyloxaminsauren Aethyläther, eine in Wasser unlösliche, bei 250—254° siedende Flüssigkeit, und das Triäthylamin bleibt unverbunden. Hat man vom Reactionsproducte den Alkohol und das Triäthylamin abdestillirt, so kühlt man den Rückstand auf 0° ab und filtrirt. Bewirkt man diese Scheidung nicht durch Abkühlen, sondern durch Behandeln des Rückstandes mit heissem Wasser, so löst sich das Diäthyloxamid und der Diäthyloxaminsäureäther schwimmt auf und kann so leicht rein erhalten werden; er zersetzt sich aber auch leicht mit siedendem Wasser in Alkohol und Diäthyloxaminsäure und kann so leicht ganz entgehen, wie Heintz erfahren hat. Die Darstellung der Oxalsäureverbindungen nimmt man in folgender Weise vor. Man lässt mit Chlorcalcium getrockneten Oxaläther in das mit Kalihydrat getrocknete Basengemisch am Rückflusskühler eintropfen (150 Thl. Aether auf 100 Thl. der Basen), bringt die Flüssigkeit noch heiss in einen emaillirten Autoclaven, erhitzt ihn mehrere Tage im Wasserbade und destillirt nach Vollendung der Reaction Alkohol und Aethylamin im Kochsalzbade ab; das Destillat wird mit Salzsäure im Sandbade abgedampft, bis sich aus der geschmolzenen Masse kein brennbares Gas (Alkohol) mehr entwickelt; man erhält so eine fasrige, nicht zerfliessliche Krystallmasse von chlorwasserstoffsaurem Triäthylamin. Der nach dem Abdestilliren des Triäthylamins bleibende Rückstand wird in eine Kältemischung gebracht, auf ein Leinwandfilter geworfen, gepresst, und der Krystallkuchen aus heissem Wasser

umkrystallisirt. Das Filtrat wird rectificirt; die erste Fraction enthält Alkohol, Triäthylamin und kleine Mengen von Diäthyloxamid, die letzte Oxaläther, eine mittlere (250 bis 254°) Diäthyloxaminsäureäther. Die bei Umkrystallisiren des Diäthyloxamids bleibende Mutterlauge liefert bei der Destillation noch ein Gemenge von Aethylamin und Diäthylamin. — Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das als Nebenproduct bei der Fabrikation des Chlorals auftretende rohe Chloräthyl *(C.-Bl. 1870. 161.)* entsteht Diäthylamin in grösserer Menge als die beiden anderen Basen. *(Ber. ch. Ges. III. 776.)* — **A. W. Hofmann** liess zur Darstellung von Aethylendiamür Aethylenbromür mit alkoholischem Ammoniak mehrere Monate stehen, wobei sich, namentlich wenn das Bromür im Ueberschusse vorhanden war, neben Bromammonium eine amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz abschied, welche die Zusammensetzung des *Teträthylentriamins*, $(C_2H_4)_4HN_3$ mit 1, 2 oder 3 HBr besass. Durch längere Digestion mit Ammoniak lassen sich aus den Salzen die entsprechenden Hydroxylverbindungen darstellen, welche ebenso wenig krystallinisch und löslich sind als die Bromwasserstoffverbindungen, aus diesen die übrigen Salze. Vf. ist geneigt, diese Salze als Verbindungen von Polyaminen höchster Ordnung zu halten. *(Ber. ch. Ges. III. 762.)*

F. Beilstein und **A. Kuhlberg**, Ueber *gechlorte Para-Chlorbenzoësäure*. Gechlortes Toluol giebt beim Oxydiren die von der Ortho-Chlorbenzoësäure verschiedene Para-Chlorbenzoësäure, woraus ersichtlich, dass die Gruppe CO_2H einen anderen Einfluss auf das in C_6H_5 eintretende Cl ausübt, als CH_3. Da nun Dichlortoluol beim Oxydiren eine mit der normalen identische Dichlorbenzoësäure giebt, so wurde untersucht, wohin sich in der Para-Chlorbenzoësäure ein zweites Cl begiebt. Para-Chlorbenzoësäure wurde mit etwa 4 Mol. $SbCl_5$ im geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt, das $SbCl_3$ durch Salzsäure entfernt und die freie Säure an Baryt gebunden; es wurde sofort das für die Dichlorbenzoësäure charakteristische Bariumsalz, $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ba + 4H_2O$, erhalten, aus diesem das in glänzenden Schuppen krystallisirende Calciumsalz $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ca + 3H_2O$. Die freie Säure war völlig identisch mit der gewöhnlichen Dichlorbenzoësäure (Schmelzp. 201°). Da in der Dichlorbenzoësäure das Chlor an der Para- und Orthostelle steht, so wird sich von der Metachlorbenzoësäure (Chlorsalylsäure) eine isomere Dichlorbenzoësäure ableiten, was vorläufige Versuche bestätigt haben. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 417.)* — **Joh. Riess** hat *Isobutylbenzol* und *Isobutylanisol* dargestellt. Das *Isobutylbenzol*, $(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_5$, bildet sich wegen der leichten Zersetzbarkeit des Isobutyls in Butylen und Wasserstoff schwieriger als die anderen synthetisch erhaltenen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. Man muss das mit viel Aether verdünnte Gemisch der Bromide stark abkühlen und das Natrium nur ganz allmälig eintragen. Es ist eine wasserhelle, sehr angenehm und penetrant riechende Flüssigkeit von Siedep. 159—161° und von 0,8577 Dichte bei 16°. Seine Brom- und Nitroverbindungen sind mehr oder weniger angenehm riechende, undestillirbare, nicht erstarrende Oele; das Monamidisobutylbenzol bildet weder ein krystallisirendes salzsaures Salz noch ein Platinsalz. Chromsaures Kali und Schwefelsäure oxydiren es zu Benzoësäure. Das Bariumsalz der Sulphosäure bildet schöne weisse Krystallblättchen, die sich leicht in Wasser und wasserhaltigem Alkohol, schwer dagegen in absolutem Alkohol und in Aether lösen. Die freie Salzsäure bildet schöne wasserhelle rhomboëdrische Nadeln. — Das *Isobutylanisol* (Phenolisobutyläther), C_4H_9-O-C_6H_5, bildet sich leicht bei mehrstündiger Digestion äquivalenter Mengen von Phenol, Isobutylbromid und Kaliumhydrat in Alkohol; es ist ein penetrant anisolartig riechendes, wasserklares, mit der Zeit etwas gelblich werdendes Oel von 198° Siedepunkt und 0,9388 Dichte bei 16°. Das Bariumsalz der Sulphosäure wurde durch Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol als weisses Pulver erhalten. Rauchende Salpetersäure wirkt selbst bei starker Abkühlung äusserst heftig und unter Verkohlung auf das Anisol. — Das *Para-* und *Orthoisobutylanisol* erhält man am vortheilhaftesten durch Erhitzen der trocknen Kalisalze des Nitrophenols mit überschüssigem Isobutylbromide auf 180° und Destilliren im Wasserdampfe. Der Parakörper ist ein gelbes, allmälig röthlich werdendes Oel von penetrantem, nicht unangenehmem Geruche, bei 275—280° fast unzersetzt destillirbar, bei 20° von 1,1361 Dichte. Der Orthokörper ist ein dunkelbraunes Oel von charakteristischem, angenehm süsslichem Geruche und süssem brennenden Geschmacke, bei 280—290° unter starker Zersetzung destillirend, bei 20° von 1,1046 Dichte. Bei —20° werden beide Körper noch nicht fest. Weder wässrige noch alkoholische Kalilösung zersetzen sie. Zinn u. Salzsäure führen in alkoholischer Lösung beide leicht in die Amidoderivate über, von denen das salzsaure Salz des Amidokörpers in weissen, zweigförmig verwachsenen Nadeln krystallisirt und bei 100° in weissen dendritischen Flocken sublimirt, das Platinsalz in braunrothen Prismen krystallisirt; das salzsaure Salz des Orthokörpers dagegen ist kaum krystallinisch, zersetzt sich beim Erhitzen vollständig und bildet ein ungemein leicht lösliches; schlecht krystallisirendes, hellgelbes Platinsalz. Die freien Amidobasen, weisse Flocken, zersetzen sich beide leicht, die Orthobase jedoch bei Weitem schneller. Rauchende Salpetersäure verwandelt beide Mononitroanisole in dasselbe Dinitroanisol, ein braunes, schweres, geruchloses Oel, das durch alkoholische Kalilösung leicht zersetzt wird. Die hierbei erhaltenen Dinitrophenole sind nicht blos unter sich, sondern auch mit dem aus Paranitrophenol und Ortho-

nitrophenol dargestellten Dinitrophenol identisch. Mit dem letzten Versuche bestätigt Vf. eine schon von Körner gemachte Angabe. Vf. kommt ferner unter Berücksichtigung der Bildung von Dinitrophenol aus Anisolsäure mit der Stellung 1,4 (Cahours) und der Umwandlung des Orthonitrophenol in Chinon mit der Stellung 1,2 (Körner) zu der Ansicht, dass das Dinitrophenol die Stellung 1,2,4 hat, und dass daher dem flüchtigen Nitrophenol, welches sich mit dem Orthonitrophenol zu Dinitrophenol ergänzt, die Stellung 1,4 und die Bezeichnung als Paranitrophenol zukommt, was Körner in Abrede gestellt hatte. *(Ber. ch. Ges. III. 758 u. 779.)* — **F. Beilstein** u. **A. Kuhlberg,** Ueber *Ortho-Nitrotoluol.* Beim Nitriren des Acetparatoluidins nimmt die Nitrogruppe die Orthostelle ein *(C.-Bl. 1870. 179).* Um zu erfahren, welchen Ort die Nitrogruppe bei gleicher Behandlung des Acetmetatoluidins wählt, wurde Acetmetatoluidin (vom Schmelzp. 106°) mit demselben Salpetersäuregemische behandelt. Das mit Wasser gefällte Product ist in kochendem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in mikroskopisch kleinen, bei 196—197° schmelzenden Nadeln; in Alkohol löst es sich leichter und krystallisirt daraus in kleinen citronengelben Nadeln. Zerlegt man diese Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure oder mit alkoholischer Kalilösung, so erhält man Orthonitrometatoluidin, $ϴ_6H_3(Nϴ_2)(NH_2)ϴH_3$; löst sich sehr schwer in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen citronengelben Nadeln, die beim Trocknen eine filzige Masse bilden, löst sich leicht in Alkohol, schmilzt bei 127—128° und giebt mit Säuren keine Salze. Ersetzt man in diesem Nitrotoluidin nach Griess die Amidogruppe durch H, so erhält man Orthonitrotoluol. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 417.)* — **N. Tawildarow** hat sich mit dem *Xylole* aus Steinkohlentheer beschäftigt. Nachdem es durch anhaltendes Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure vom Methyltoluole befreit war, wurde der gehörig gereinigte Rest, wesentlich Isoxylol, mit höchst concentrirter Salpetersäure gekocht, und so das bei 93° schmelzende Dinitro-Isoxylol erhalten, aus welchem das bei 123° schmelzende Amido-Nitroisoxylol dargestellt wurde. Aus diesem stellte man die schwefelsaure Diazoverbindung dar und zersetzte sie mit absolutem Alkohol, wobei *β-Nitro-Xylol* erhalten wurde, das sich vom bekannten Nitroxylol wesentlich dadurch unterscheidet, dass es in der Kälte erstarrt; es schmilzt bei +2°, siedet bei 237—239°, Dichte bei 17,5° 1,126. Durch Oxydation mit Chromsäure geht es in die von Beilstein und Kreusler beschriebene Para-Nitrotoluylsäure über, deren Bariumsalz $[ϴ_8H_6(Nϴ_2)ϴ_2]_2Ba + 4H_2ϴ$ war. Das aus dem β-Nitroxylol dargestellte *β-Xylidin* war flüssig; vom oxalsauren Salze desselben lösten 100 Thle. Wasser bei 18° 3,319 Thle.; das Acetylderivat krystallisirte in bei 123° schmelzenden Nadeln. Aus einer anderen Portion ebenfalls mit Salpetersäure gereinigten Xylols wurde direct Nitroxylol und aus diesem Xylidin dargestellt. Dieses X. war farblos, siedete bei 216°, hatte bei 18,5° eine Dichte von 0,985°, das oxalsaure Salz bildete blättrige Krystalle und löste sich zu 3,845 Thle. in 100 Wasser von 21,5°; das salpetersaure Salz bildete gelbliche Krystalle; das Acetylderivat schmolz bei 123°, siedete bei 310° und löste sich schwer in Wasser. Dieses X. war durch Reduction des Nitroxylols mit Zinn und Salzsäure erhalten worden; beim Destilliren des rohen Xylols blieb ein höher siedender Rückstand, von dem der bei 235—245° siedende Theil bald erstarrte und beim Umkrystallisiren aus schwachem Weingeiste hell rosenrothe, bei 89° schmelzende Krystalle einer schwachen Basis gab. Wahrscheinlich hatte sich gechlortes Xylidin gebildet, wie Beilstein u. Kuhlberg Gleiches bei der Reduction des Nitrotoluols beobachtet haben. Beim Zersetzen des Xylidins mit salpetriger Säure wurde *Nitroxylenol*, $ϴ_8H_9(Nϴ_2)ϴ$, in gelben, bei 69° schmelzenden Nadeln erhalten, deren Kaliumsalz sehr schöne rothe Krystalle bildete. In beiden Fällen wurden also identische Nitroxylole erhalten. — Beim Behandeln des rohen Xylols mit Salpetersäure wurde ein Gemenge verschiedener Säuren erhalten, aus dem sich durch Destilliren mit Wasser eine nitrofreie Säure abscheiden liess, welche die Formel der Toluylsäure besass, aber bei 85° schmolz; ihr Bariumsalz, $(ϴ_8H_7ϴ_2)_2Ba$, krystallisirte in Blättchen. Demnach liegt eine neue Modification der Toluylsäure *(Pseudo-Toluylsäure)* vor. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 418.)* — **J. Remsen** und **R. Fittig** haben die *Piperonylsäure in Protokatechusäure* übergeführt. Aus dem Piperonol erhielten Vff. *(C.-Bl. 1870. 162)* beim Behandeln mit Phosphorchlorid u. s. w. zuletzt eine Substanz, welche der Aldehyd der Protokatechusäure, $ϴ_6H_3(Hϴ)_2.ϴHϴ$, zu sein schien. Die Piperonylsäure verhält sich ganz analog. Sie giebt mit (3 Mol.) Phosphorchlorid ein flüssiges Chlorid, welches durch kaltes Wasser in eine feste krystallinische, schwer lösliche chlorhaltige Säure verwandelt wird; dieses wird durch kaltes Wasser langsam, durch siedendes schnell unter Kohlensäureentwicklung gelöst und glatt in Salzsäure und Protokatechusäure zerlegt. Vff. vermuthen, dass die Piperonylsäure, $ϴ_8H_6ϴ_4$, zunächst Dichlorpiperonylchlorid, $ϴ_8H_3Cl_2ϴ_3.Cl$, giebt, dieses von Wasser in Dichlorpiperonylsäure, $ϴ_8H_4Cl_2ϴ_4$, verwandelt wird, welche die Protokatechusäure, $ϴ_7H_6ϴ_4$, liefern würde. Die Substanz $ϴ_7H_6ϴ_3$ aus dem Piperonol ist also wirklich der Aldehyd der Protokatechusäure. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 427.)* — **A. H. Church** hat eine neue Säure, *Cyclopsäure*, aus Cyclopia Vogelii, einer in Afrika zur Theebereitung dienenden Pflanze dargestellt. Die Säure zeigt eine intensiv grünlich-gelbe Fluorescenz, namentlich wenn man Krystalle derselben in Natronlauge eintaucht. Man erhält sie, wenn man die trocknen Blätter in ein Tuch eingebunden in Wasser eintaucht und von Zeit zu Zeit ausdrückt, und

das sich am Boden absetzende Pulver aus schwachem Alkohol umkrystallisiet. Die Analyse führte zur Formel $C_7H_8\Theta_4$ oder $C_{14}H_{18}\Theta_8$; im ersten Falle ist die Säure zweibasisch, im letzteren vierbasisch. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 442.)*

A. W. Hofmann hat die rothe krystallinische Substanz untersucht, welche bei *Einwirkung von Cyan auf Anilin* neben dem Cyananilin entsteht. Sie bildet schöne manganrothe violetschimmernde Krystalle und ist eine einsäurige Basis, $C_{21}H_{17}N_5$, deren salzsaures Salz, $C_{21}H_{17}N_5,HCl$, in Nadeln krystallisirt. Man kann sie als ein durch Cyananlagerung verändertes Triphenylguanidin, $2\,CN[C(C_6H_5)_3.H_2]N_3$, betrachten, womit die Neubildungen der Basis übereinstimmen. Beim längeren Erhitzen mit verdünntem Alkohol, am besten unter Druck, geht sie unter Abgabe von Ammoniak und Anilin in *Diphenylparabansäure*, $(C\Theta.C_2\Theta_2.(C_6H_5)_2)N_2$, über. Kocht man die alkoholische Lösung der Basis längere Zeit mit conc. Salzsäure, so zerfällt auch die Diphenylparabansäure in Anilin, Kohlensäure und Oxalsäure. *(Ber. ch. Ges. III. 763.)* — **A. W. Hofmann** hat versucht, die eben beschriebene Basis durch *Einwirkung von Cyan auf Triphenylguanidin* darzustellen. Eine alkoholische Lösung von Triphenylguanidin absorbirt in der That reichlich Cyangas und nach längerem Stehen scheidet die gesättigte Lösung gelblich-weisse Krystalle ab, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen, wie jene Basis, und ihr auch in der Constitution nahe stehen, sich aber schon nach Farbe, Krystallform und Löslichkeit, besonders aber im Verhalten gegen Säuren von dieser unterscheiden. In Berührung mit Salzsäure wird die neue Verbindung tief gelbroth, offenbar durch Bildung eines Salzes, das sich aber nach einigen Augenblicken unter Ammoniakabspaltung in eine schön krystallisirte gelbe Substanz, *Oxalyltriphenylguanidin*, $[C.C_2\Theta_2.(C_6H_5)_3]N_3$, verwandelt. Beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure liefert dieses Product unter Abscheidung von Anilin *Diphenylparabansäure*. Versuche, durch Behandeln des normalen Guanidins mit Cyan die normale Parabansäure zu erhalten, sind im Gange. *(A. a. O. 764.)* — **A. W. Hofmann** berichtet über die *Einwirkung des Alkohols und der Essigsäure auf das Phenylsenföl*. Wasser zerlegt das Phenylsenföl, $CS.C_6H_5N$, unter Aufnahme von $2\,H_2\Theta$ in Anilin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff; lässt man statt des Wassers Alkohol einwirken, so geht das Phenylsenföl unter Aufnahme von H_2N blos in Phenylsulphocarbaminsäure, $CS.(C_6H_5)HN.H\Theta$, über. — Erhitzt man Phenylsenföl mit Essigsäurehydrat unter Druck auf 130—140°, so geht es in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Phenyldiacetamid, $(C_2H_3\Theta)_2.C_6H_5.N$, über. Die Flüssigkeit erstarrt beim Ausziehen zu einer prächtigen Krystallemasse, aus der man durch Umkrystallisiren mit Alkohol das Phenyldiacetamid rein erhält; es gleicht dem Acetanilid in seinen Eigenschaften. Schmelzp. 111°. Beim Erhitzen mit Alkalien liefert es essigsaures Salz u. Anilin. *(Ber. ch. Ges. III. 770.)* — **A. W. Hofmann** giebt einen Beitrag zur Kenntniss des *Phenylxanthogenamids*. Einen Körper von der Zusammensetzung desselben, $CS.(C_6H_5)HN.C_2H_5\Theta$, hatte Vf. *(C-Bl. 1869. 254)* erhalten beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Alkohol, das halbgeschwefelte Phenylurethan; bei der Destillation zerfällt er wieder in seine Bestandtheile, denen mehr oder weniger Sulphocarbanilid beigemengt ist. Vf. hat nun nach dem Verfahren, nach welchem Delius das Xanthogenamid darstellte, Aethyldisulphocarbonsulphid mit Anilin behandelt, wobei sich das Aethyldisulphocarbonsulphid in Phenylxanthogenamid, halbgeschwefeltes Phenylurethan und Xanthogensäure spaltete: $(C_2H_5)_2(CS)_2.\Theta_2S_2 + (C_6H_5)H_2N = S + CS.(C_6H_5)HN.C_2H_5\Theta + C_2H_5.H.CS_2\Theta$; ein Theil des letzteren geht bei Gegenwart eines Ueberschusses von Anilin unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Austritt von Alkohol in Diphenylschwefelharnstoff über. Nach Messungen von Groth krystallisirt das Phenylxanthogenamid triklinisch. *(Ber. ch. Ges. III. 772.)* — **A. W. Hofmann** hat versucht, die Zusammensetzung des *Aldehydgrüns* zu ermitteln. Das breiartige Rohproduct wurde durch Waschen mit warmem Wasser von Mineralbestandtheilen völlig befreit, und da es weder selbst zur Krystallisation gebracht, noch eine krystallinische Verbindung von ihm dargestellt werden konnte, wurde es wiederholt aus alkoholischer Lösung mit Aether gefällt; nach dem Trocknen im Vacuum gab das Aldehydgrün 63,61—63,89 p. c. C, 6,43—6,83 H und 14,66—14,99 S, was nahezu der Formel $C_{22}H_{27}N_3S_2\Theta$ entspricht (ber. 63,93 p. c. C, 6,54 H, 15,49 S). Hiernach könnte das Aldehydgrün gebildet sein aus 1 Mol. Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$, 1 Mol. Aldehyd, $C_2H_4\Theta$ u. $2\,H_2S$, welche bei der Darstellung (Einwirkung von Aldehyd auf ein Rosanilinsalz bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Natrium) möglicher Weise zusammentreffen. Vf. legt aber auf obige Formeln wenig Werth, da weder die Bildungsweise noch die Metamorphosen des A. die nöthigen Generation für sie geben. Da auch Rosanilinsalze allein durch unterschwefligsaures Natron in eine schwefelhaltige Substanz verwandelt werden, so will Vf. den Gegenstand von dieser Seite angreifen. *(Ber. ch. Ges. III. 761.)* — **H. Reinsch** hat die *Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak auf schwefelsauren Strontian und schwefelsauren Baryt* untersucht. Cölestin wurde durch eine Lösung von anderthalbkohlensaurem Ammoniak unter Kohlensäureentwicklung völlig in kohlensauren Strontian verwandelt; die Reaction begann schon bei gewöhnlicher Temperatur und wurde bei 60° beendet; der Cölestin verhält sich also wie der Gyps *(C.-Bl. 1870. 391)*. Schwerspathpulver entwickelte mit dem kohlensauren Ammoniak zwar auch Kohlensäure und nahm eine schneeweisse Farbe an, es ging aber keine Schwefelsäure in Lösung und der

Schwerspath blieb chemisch unverändert. Wenn also einen Augenblick kohlensaurer Baryt gebildet worden wäre, so wird er doch sofort wieder in schwefelsaures Salz verwandelt. Dieses Verhalten der drei Sulphate gegen kohlensaures Ammoniak liesse sich zur Scheidung des Baryts vom Kalke und Strontian verwenden. — *Flussspath* wird durch kohlensaures Ammoniak nicht zersetzt, wenn auch eine Trübung des Glases auf Bildung von Fluorammonium hinweist. *(N. Jahrb. Pharm. XXXIV. 11.)* — **Rieckher** berichtet über die *Bereitung der officinellen Phosphorsäure* und den *Nachweis von phosphoriger Säure* in derselben. Nach Pharm. Germ. soll man 1 Thl. Phosphor mit 12 Thln. offic. Salpetersäure erhitzen; das Product enthält dann aber phosphorige Säure. Um diese zu entfernen, soll man das Product bis zum Siedep. 110° eindampfen und noch mit 2—3 Thln. Salpetersäure bis auf 175—180° erhitzen. Zur Darstellung reiner Phosphorsäure erhitzt man 1 Thl. Phosphor mit 14 Thln. Salpetersäure allmälig bis auf 160—170°; das Product enthält dann weder Salpetersäure noch phosphorige Säure. Bei 270—285° wird selbst das Berliner Porcellan von der Phosphorsäure angegriffen. Um die phosphorige Säure in der officinellen Phosphorsäure nachzuweisen, soll man sie mit dem gleichen Thl. einer 3,3 proc. Sublimatlösung auf höchstens 80° erwärmen; es entsteht dann eine Trübung, die sich binnen 24 St. als Niederschlag von Celubale absetzt; Spuren von phosphoriger Säure geben erst nach 2—3 St. eine schwache Oxalisation. *(N. Jahrb. Pharm. XXXIV. 1.)* — **Alf. Cossa** hat seine Versuche mit dem *Aluminium* fortgesetzt *(C.-Bl. 1870. 470)*. Aus einer alkoholischen Sublimatlösung wird durch Quecksilber auch das A. viel schneller und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung abgeschieden, als aus einer wässrigen Lösung; auch aus der Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium reducirt es das Metall. A. scheidet im Sublimatdampfe Quecksilber ab und an den kälteren Theilen des Rohres setzt sich Chloraluminium ab; durch die Reactionswärme schmilzt das überschüssige A. Ebenso verhält sich das A. gegen geschmolzenes Chlorsilber und auch hier schmilzt das frei gewordene Silber durch die Reactionswärme. — Das Aluminium-Amalgam lässt sich sowohl durch Zusammenbringen von A. mit Quecksilber, das in kleiner Menge Natriumamalgam enthält, als auch nach Joule elektrolytisch darstellen, am besten nach folgender Methode. Auf den Boden eines starkwandigen Rohres bringt man ein Aluminiumblatt, verengt darüber das Rohr, so dass das A. nicht auf dem Quecksilber schwimmt, giesst gut getrocknetes Quecksilber darauf und erhitzt im Kohlensäurestrome, bis sich das A. gelöst hat. Dieses Amalgam zersetzt sich an der Luft und mit Wasser schneller, als das Natriumamalgam. In Berührung mit feuchter Luft bildeten sich auf der Oberfläche des aluminiumarmen Amalgams allmälig gallertige, opalisirende Auswüchse von Thonerdehydrat, d s sich vollständig in Säuren und in Alkalien löste; wurde das Amalgam aber mit viel Wasser zusammengebracht, so bildeten sich durchsichtige, irisirende Blätter von krystallinischem Ansehen, welche ebenfalls Thonerdehydrat, $AlH_3\Theta_3$, waren, beim Erwärmen vollständig wasserfrei wurden, dabei ihr krystallinisches Ansehen behielten, sich aber viel schwieriger in Alkalien und Säuren lösten. *(Nuovo Cim. [2] III. 228; Ztschr. Ch. [2] VI. 443.)* — ***Pattinson**, Ueber die Bestimmung des Gehaltes der Manganerze (Braunstein) an Hyperoxyd. *(Polyt. Journ. CXCVII. 422.)* — **C. Finckh** hat die *Mineralquelle von Ochsenhausen*, O.-A. Biberach, analysirt. Das Wasser hat bei 20,5° eine Dichte von 1,000178 und enthält in 100000 Thln. 1,40 Kieselsäure, 13,08 kohlens. Kalk, 4,16 kohlens. Magnesia, 5,22 Chlorkalium, 4,19 schwefels. Kali, 5,74 salpeters. Kali, 4,21 kohlens. Natron, 0,26 kohlens. Eisenoxydul, 9,79 halbgebundene Kohlensäure und 3,68 freie Kohlensäure *(N. Jahrb. Pharm. XXXIV. 13.)* — **Flajolot** hat nochmals den *Nadoxit* analysirt (vergl. *C.-Bl. 1870. 502 u. 517)* und 51,60 p. c. Pb, 32,25 Sb, 8,00 O u. 8,85 Cl gefunden, woraus sich berechnet $Sb_2Pb_3O_4Cl = Sb_2O_2Cl . 2\,PbO$. *(C. r. LXXI. 406.)* — **G. Boccardo** hat mit **Castellani** eine Substanz untersucht, welche am 14. Januar 1870 in der Nacht in Genf als *Staubregen* gefallen war; sie war mit Regenwasser in Berührung gekommen und bestand aus 6,49 p. c. Wasser, 6,61 stickstoffhaltiger, organischer Substanz, 63,62 Kieselsand mit sehr wenig Thon, 14,69 Eisenoxyd u. 8,59 kohlensaurem Kalk. Die organische Substanz bestand aus Sporen, Pflanzentrümmern etc. *(L'Inst. XXXVIII. 276.)*

Pribram, Eine neue Untersuchungsmethode der Milch. *(Polyt. Journ. CXCVII. 448; C.-Bl. 1870. 488.)* — **E. Brücke** berichtet über einige Versuche über die *Peptone (C.-Bl. 1870. 211)*. Diejenigen Verdauungsproducte, welche in saurer Lösung nicht mehr durch Blutlaugensalz, aber noch durch Tannin gefällt werden, geben in saurer Lösung auch Niederschläge mit Metawolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Jodquecksilberkalium. Der Niederschlag mit Metawolframsäure ist weiss, sehr voluminös und muss mit dem verdünnten Fällungsmittel ausgewaschen werden, wie auch der mit Phosphormolybdänsäure, der weisslich-gelb und auch voluminös ist. Der mit dem Quecksilbersalze erhaltene Niederschlag ist gelblich-weiss, Anfangs sehr voluminös, ballt sich beim Schütteln zu Klumpen zusammen und wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen. Die in diesen drei Niederschlägen enthaltenen Substanzen sind nicht identisch, brauchen es wenigstens nicht zu sein, besitzen aber eine gemeinsame Substanz, welche durch die genannten Reagentien gefällt wird, nach dem Kochen mit Salpetersäure durch Alkalien gelb wird, mit Kali und Kupfervitriol eine purpurrothe Lösung giebt, sich in kaltem und heissem Alkohol löst, durch Blutlaugensalz

aus saurer Lösung nicht gefällt wird und mit Schwefelsäure und Zucker wenigstens nicht immer eine rothe Färbung giebt Sie bildet einen wesentlichen Bestandtheil der Verdauungsproducte und widersteht weiterer Verdauung sehr lange (über 3 Monate), Vf. nennt sie *Alkophyr*. Neben diesem kommt eine Substanz vor, die sich nur durch ihre Unlöslichkeit in Alkohol vom A. unterscheidet; Vf. nennt sie *Hydrophyr;* sie wurde zuerst in einem Verdauungsproducte von Fibrin gefunden, das nahezu neutralisirt, eingedampft und erst mit reinem, dann mit alkoholhaltigem Alkohol ausgekocht wurde. Durch Alkohol fällbare Verdauungsproducte entstehen immer; sie bestehen Anfangs aus noch durch Blutlaugensalz fällbaren Eiweisskörpern und Hydrophyr, später treten andere Producte auf, die mit Kali und Kupfervitriol keine purpurne Lösung und auch andere Eiweissreactionen nicht mehr geben. Eine solche 3 Monate alte Verdauungsflüssigkeit roch nach altem Käse, enthielt Alkophyr, sowie in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Producte, aber kein Hydrophyr; Tannin sowie Jodquecksilberkalium gaben einen geringen, Phosphormolybdänsäure einen reichlichen, fast weissen Niederschlag (also kein H_3N); der Niederschlag mit dem Nessler'schen Reagens war schön goldgelb (nicht braun). Kocht man nach dem Neutralisiren eingedampfte Verdauungsproducte mit Alkohol aus, so setzt dieser beim Erkalten eine weisse in Wasser lösliche Substanz ab, welche alle Reactionen des H. und A. zeigt; doch scheint die Zusammensetzung nach der Natur der Muttersubstanz und der Verdauungsperiode verschieden zu sein. Essigsäurehaltiger Alkohol nimmt dann aus dem Verdampfungsrückstande noch mehr H. und A. auf, ohne dass sich derselbe völlig erschöpfen lässt. Das A. ist nicht im gewöhnlichen Eiweisse schon enthalten, sondern wirklich ein Verdauungsproduct; denn als Hühnereiweiss unter Zusatz von Essigsäure coagulirt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen wurde, ging eine Substanz in Lösung, welche zwar reichlich durch Metawolframsäure gefällt wurde, aber nicht durch Tannin, Phosphormolybdänsäure und Jodquecksilberkalium und mit Kupfervitriol und Kali nicht purpurn wurde. Auch entsteht es bei der Verdauung von coagulirtem ausgewaschenen Eiweiss und ausgewaschenem Fibrin. Auch die angewandte Verdauungsflüssigkeit enthielt kein A. Der in heissem Alkohol unlösliche Theil des oben erwähnten Abdampfungsrückstands war unverändert. Eiweiss wurde mit warmem Wasser ausgezogen; das Filtrat wurde reichlich gefällt durch Tannin u. Phosphormolybdänsäure, stark getrübt durch Metawolframsäure u. Jodquecksilberkalium, schwach durch Blutlaugensalz; Kali und Kupfervitriol gab noch eine Färbung, Zucker u. Schwefelsäure aber nicht. — Die (festen und gelösten) Eiweisskörper geben nicht blos mit Kupfervitriol und Kali, sondern auch mit Natron, Ammoniak, Baryt und Kalk die purpurne Färbung; solche Flüssigkeiten zeigen in starker Absorption das Grün. *(Wien. Sitzungsb. LXI. 250.)* — **Brücke** bespricht die *physiologische Bedeutung der theilweisen Zerlegung der Fette im Dünndarme.* Durch den pankreatischen Saft werden nicht alle im Dünndarme vorhandenen Fette in Glycerin und Fettsäuren gespalten; frisch gesammelter Chylus giebt selbst bei 6—8 maligem Auskochen mit Alkohol nicht alles Fett ab, dagegen bei 2—3 maligem Auskochen mit Aether. Die im Dünndarme aus den Fetten abgeschiedenen Fettsäuren vermitteln als Seifen die Emulgirung der Fette. Schüttelt man Oel oder Butter, welche freie Fettsäuren enthalten, mit Eiereiweiss oder Galle, so geht das Fett schneller in Emulsion und die Emulsion ist feiner und haltbarer, als wenn man reine Fette zu dem Versuche benutzt. Dieser Unterschied ist noch auffälliger bei Anwendung einer verdünnten Borax- oder Sodalösung; das neutrale Oel bildet damit verhältnissmässig grosse Tropfen, die sich stets schnell wieder vereinigen, das mit fetter Säure verunreinigte dagegen zerstäubt beim ersten Schüttelstosse zu einer weissen Milch. *(Wien. Sitzungsber. LXI. 362.)* — **Jousset** hat Versuche mit dem *Gift von Scorpio Occitanus* angestellt. Das Gift ist farblos, klar, wie alle Gifte deutlich sauer, in allen Verhältnissen in Wasser löslich, wenig in Alkohol, nicht in Aether, etwas dichter als Wasser; es enthält nur zuweilen einige Epithelien und feine Granulationen. Es tödtete zu 0,002 Grm., soviel als ein starkes Exemplar in der Blase enthält, schnell einen mittelstarken Hund.. Versuche an Fröschen und an Froschblut ergaben, dass die rothen Blutkörperchen durch das Gift zu kleben anfangen, in einander fliessen und so die Capillaren verstopfen. In der vergifteten Extremität tritt Muskelstarre ein. Herz, Respiration, Sensibilität sind unverändert. *(C. r. LXXI. 401.)* — **Ozanam** empfiehlt die *Wunden* mit *kohlensaurem Wasser* zu verbinden. *(C. r. LXXI. 403.)*

Reichenecker, Aufbereitung der geschwefelten Golderze in den Rocky-Mountains im Colorado-Territ. der Ver.-Staaten. (Fortsetzung). *(Berg- u. Hüttenm.-Z. XXIX. 305.)* — Ueber Gusseisen, Stabeisen u. Stahl zum Maschinenbau: physikalische Eigenschaften, gewisse Einzelnheiten bei der Fabrication. *(Pol. Journ. CXCVII. 319.)* — **Whitwell's** Winderhitzungsapparat bringt den Gebläsewind auf eine Temperatur von 540° C, so dass die Düsen rothglühend werden. *(Zeitschr. d. V. d. Ing. XIV. 402; Pol. Journ. CXCVII. 315)* — **Benut** und **Renaut,** Ofen zum Verkohlen der Steinkohlen (Pernolet's System mit Condensationsapparaten). *(Gén. ind. XXX. 281; Pol. Journ. CXCVII. 411.)* — **B. Hübner,** Stehende Oelgasretorte. Mit Abbildung. *(Pol. Journ. CXCVII. 313.)* — **Rob. Jacobi,** Beiträge zur Geschichte und Statistik der sächsischen Schwelerei, Mineral-

öl- und Paraffinindustrie. *(Pol. Journ. CXCVII. 417.)* — **K. Cech,** Ueber den praktischen Werth des continuirlichen Diffusionsapparates für Rübenschnitte. *(Polyt. Journ. CXCVII. 443.)* — **Mort** und **Nicolle,** Maschine zur Eisbereitung mittels Ammoniak. Wässriges Ammoniak wird mittels einer Luftpumpe verdunstet und durch Abkühlung in einem Schlangenrohre und Druck wieder durch Wasser absorbirt. Mit Abbildungen. *(Mech. Mag. 1870. 189; Pol. Journ. CXCVII. 311.)* — **Jaliwski** empfiehlt ein *Schiesspulver* aus chlorsaurem Kali und fein gepulverter Oxalsäure. *(C. r. LXXI. 403.)*

Ueber Chloranil und Bromanil;

von

J. Stenhouse.*

I. *Chloranil.* — Ausser den bekannten Methoden zur Darstellung des Chloranils erwähnt Verf. noch, dass man dasselbe auch erhalten kann, indem man auf Phenol längere Zeit hindurch Chlorjod bei Gegenwart von Wasser einwirken lässt. Man erhält eine braune krystallinische Masse, aus der man das Chloranil abscheiden kann; die Menge desselben beträgt die Hälfte des Gewichts des ursprünglich angewendeten Plenols. Ferner wird erwähnt, dass das bei der gewöhnlichen Darstellungsmethode erhaltene rothe Oel (*C.-B. 1868. 457*), wenn man es in einer sehr verdünnten Natronlauge zugleich mit einer hinreichenden Menge von chlorsaurem Kalium auflöst und dann Chlorwasserstoffsäure zusetzt, eine kleine Menge krystallinischer Blättchen liefert, die ein Gemenge von Chloranil und dreifach gechlortem Chinon sind. Wird dieses Oel eine Zeit lang mit Salpetersäure von 1,36 sp. Gew. digerirt, so destillirt unter Entwickelung von rothen Dämpfen Chlorpikrin über; in der Retorte bleibt Chloranil.

Chloranilsäure. Das von Graebe (*C.-B. 1869. 924*) angegebene Verfahren zur Darstellung derselben wird von dem Vf. folgendermassen modificirt. 5 Th. Chloranil werden mit Alkohol befeuchtet und zu einer kalten Lösung von 6 Th. Kalihydrat in 150 Th. Wasser gesetzt und so lange stehen gelassen, bis die gelben Blättchen von Chloranil verschwunden sind und ein Theil des Kaliumsalzes in dunkelrothen Nadeln auskrystallisirt; dann setzt man 10—15 Th. Chlornatrium hinzu, um das Chloranilsäuresalz vollständig auszufällen, welches in einer 8—10 procentigen Chlornatriumlösung ganz unlöslich ist. Der Niederschlag wird mit Chlornatriumlösung ausgewaschen, wiederholt in siedendem Wasser aufgelöst, durch Chlornatriumlösung gefällt und schliesslich durch Umkrystallisiren aus destillirtem Wasser rein erhalten. Dasselbe wird dann in 100 Th. siedenden Wassers aufgelöst und durch 10 Th. Salzsäure zersetzt, worauf die Chloranilsäure in hellrothen glänzenden Blättchen auskrystallisirt. Man erhielt so aus 100 Th. Chloranil 65—67 Th. Säure (theoretisch 84.96 Th.). Bei Anwendung von Natrium statt Kali war die Ausbeute viel geringer; Kalkhydrat, Barythydrat und Magnesia zersetzen das Chloranil ebenfalls unter Bildung der entsprechenden chloranilsauren Salze. Am besten aber ist es, erst reine Chloranilsäure zu bereiten und daraus dann die Salze durch Neutralisation mit den entsprechenden kohlensauren Salzen darzustellen. Das *Natriumsalz* giebt bei 100° 12,6 p. C. Wasser ab, was etwa 2 Mol. entspricht; denn die Formel $\Theta_6Cl_2Na_2\Theta_4 + 2H_2\Theta$ verlangt 12,46. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab 18,33 und 18,04 Na, die Formel $\Theta_6Cl_2Na_2\Theta_4$ verlangt 18,19 Na. Die neutralen Lösungen zersetzen sich beim Kochen.

Chloranilsäureäther wird erhalten durch Digeriren von 1 Th chloranilsaurem Silber mit 5 Th. Aethyljodür, Destilliren des überschüssigen Jodürs, Ausziehen des Aethers mittels siedenden Alkohols, Waschen mit heissem Wasser und ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Weingeist. Krystallisirt in abgeplatteten hellrothen Prismen, schmilzt bei 107°. — Löslich in Benzol, leichtem amerikanischen Erdöle, Schwefelkohlenstoff und Aether, wenig löslich in siedendem Wasser; bei 100° getrocknet: 45,31 Θ, 3,98 H; ber. nach $\Theta_6Cl_2(\Theta_2H_5)_2\Theta_4$: 45,29 Θ und 3,76 H.

Durch Erwärmen mit dem zweifachen Gewichte *Salpetersäure* von 1,45 sp. G. giebt die Chloranilsäure Chlorpikrin, welches überdestillirt, und in der Retorte bleibt Oxalsäure. — Wenn man auf eine Mischung von 3 Th. Chloranilsäure mit 1 Th. *Jod* und 6 Th. Wasser einen langsamen *Chlorstrom* einwirken lässt, so verschwindet die Chloranilsäure vollständig und man erhält zuletzt eine schwere ölige Schicht, welche dem Chlorpikrin ähnlich riecht, ohne bis jetzt genauer untersucht zu sein, und

*) Fortsetzung von C.-Bl. 1868. 457.

aus der darauf schwimmenden Flüssigkeit scheiden sich Krystalle von Oxalsäure ab. — Durch Einwirkung von 3 Th. *Brom* auf 2 Th. Chloranilsäure, in 20 Th. Wasser suspendirt, löst sich die Säure zuletzt vollständig zu einer blassgelben Flüssigkeit, welche, wenn sie mit noch 2 Th. Brom versetzt wird, unter Aufbrausen nach 24 Stunden einen weissen krystallinischen Niederschlag absetzt, der, gehörig gereinigt, bei der Analyse die Formel $\Theta_6Br_8Cl_3H\Theta$ (gef. 8,54 Θ, 76,63 Br., 12,66 Cl; 8,70 Θ, 76,14 Br, 12,41 Cl, 0,22 H; ber. 8,62 Θ, 76,70 Br, 12,75 Cl) ergab. Der Vf. will, bevor er die Richtigkeit der Formel nicht nochmals controlirt hat, eine Benennung dieses Körpers unterlassen. Derselbe ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und krystallisirt daraus bei langsamem Verdunsten in grossen farblosen Prismen, löst sich in Alkohol unter theilweiser Zersetzung (in Aldehyd und einen öligen Körper). Leicht löslich in Benzol und Aether, schmilzt bei 79,5° und ist unverändert destillirbar; wird auch, wie es scheint, durch siedende Schwefelsäure nicht verändert.

II. *Bromanil.* — Diese vom Vf. 1854 beschriebene Substanz wurde damals durch Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure dargestellt. Bessere Resultate wurden erhalten durch Einwirkung von Brom und Jod auf Phenol. Brom wird mit $^1/_3$ Th. Jod und 5 Th. kaltem Wasser gemischt und dazu $^1/_{10}$ von dem Gewichte des angewandten Broms Phenol durch eine lange durch einen durchbohrten Kork geführte Digestionsröhre hinzugefügt. Das an der Röhre anhängende Phenol wird mit 5 Th. siedenden Wassers herabgegossen und das Ganze 1—2 Stunden lang bei 100° digerirt. Das halbfeste Product wird mittels eines Bunsen'schen Vacuumfilters von der Mutterlauge befreit und 1—2 Mal in der Kälte mit Schwefelkohlenstoff digerirt, um das bei der Reaction entstandene Tribromphenol zu beseitigen. Der Rückstand, welcher nun aus ziemlich reinem Chloranil besteht, wird noch 1—2 Mal mit siedendem Alkohol behandelt und schliesslich aus gereinigtem Benzol umkrystallisirt (gef. 16,84 Θ; ber. nach $\Theta_6Br_4\Theta_2$: 16,98 Θ).

Bromhydranil, $\Theta_6Br_4\Theta_2H_2$, entsteht nicht nur durch Einwirkung von schwefliger Säure (vergl. *C.-B. 1868. 458*), sondern auch von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Bromanil. Beim Durchleiten von schwefliger Säure durch in siedendem Wasser suspendirtes Bromanil gehen etwa 17 p. c. des letzteren in eine organische Säure über, welche neben der gleichzeitig entstandenen Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure in Lösung bleibt. Bei gleicher Behandlung giebt bekanntlich das Chloranil *Trichlorhydrochinon (1868, 459)*. Im vorliegenden Falle war die Ausbeute so gering, dass eine Analyse nicht angestellt werden konnte, doch liess sich aus der Aehnlichkeit der Reactionen und den physikalischen Eigenschaften des Präparates mit denen des Trichlorhydrochinons schliessen, dass dasselbe Tribromhydrochinon, $\Theta_6Br_3H_3\Theta_2$, war. Als die Lösung, die man durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Bromanil erhalten hatte, durch Eindampfen concentrirt und dann mit einer überschüssigen Mischung von Schwefelsäure und zweifach chlorsaurem Kali behandelt wurde, entstand ein bräunlich gelber Niederschlag von *Tribromchinon*, $\Theta_6Br_3H\Theta_2$, welches leicht durch 1—2 maliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden konnte.

Bromanilsäure wurde auf ganz analoge Weise dargestellt, wie die Chloranilsäure, der sie auch im Aeusseren und in ihren Eigenschaften sehr ähnlich ist. Gegen Salpetersäure verhält sie sich wie letztere, indem sie Brompikrin und Oxalsäure als Hauptproducte giebt; mit schwefligsauren Alkalien entstehen die Salze der *Disulphobromhydrochinonsäure*, $\Theta_6\begin{cases}(H\Theta_2)\\ Br_2\\ (HS\Theta_3)_2\end{cases}$ und der *Thiochromsäure*, $\Theta_6\begin{cases}(H\Theta)\\ (HS\Theta_3)\Theta.\\ (HS\Theta_3)_4\end{cases}$ Durch eine wässrige Lösung von schwefliger Säure geht die Bromanilsäure bei 100°, wie es scheint, nicht in die der Hydrochloranilsäure Koch's, $\Theta_6Cl_2H_4\Theta_4$, entsprechende Säure über. — Durch Einwirkung von 3 Th. Brom auf 1 Th. Bromanilsäure in 8 Th. kalten Wassers löste sich letztere mit tiefrother Farbe, wobei Erwärmung und schwaches Aufbrausen stattfand. Nach 24—28stündigem Stehen schied sich eine grössere Menge undeutlicher Krystalle aus (dem Gewichte nach etwa $1^1/_4$ mal soviel als Bromanilsäure in Arbeit genommen ist). Diese mit kaltem Wasser gewaschen und zwei- oder dreimal aus wasserfreiem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, wurde in Form von farblosen durchsichtigen Prismen erhalten, die bei 110,5° schmelzen, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich, in Alkohol aber nur unter gleichzeitiger Zersetzung löslich sind. Bei der Analyse ergab das bei 100° getrocknete Product die Formel $\Theta_6Br_{11}H\Theta$ (7,40 Θ, 90,80 Br, 0,15 H; 7,45 Θ, 90,93 Br, 0,10 H; ber. 7,48 Θ, 90,82 Br, 0,10 H.)

Bromanilphenylamid, $N_2\begin{cases}(\Theta_6H_5)_2\\ H_2\\ (\Theta_6Br_2\Theta_2)''\end{cases}$ (gef. 35,56; 35,75 Br). Wird wie die von Hesse entdeckte entsprechende Chlorverbindung (*C.-B. 1860. 382*) erhalten, indem man Bromanil in heissem Benzol löst und einen Ueberschuss von Anilin zusetzt; die sich bildenden fast schwarzen Krystalltafeln werden mit siedendem Alkohol, in dem sie beinah unlöslich sind, gewaschen (*Journ. Chem. Soc.* [2] *VIII*, *6*).

Ueber die verschiedene Vertretbarkeit des Radicalwasserstoffes in der isomeren Buttersäure und über die Haloidhydrine des Propylenglykols;

von

Prof. Dr. W. Morkownikoff.

1) *Ueber Oxyisobuttersäure.* Dieselbe wurde aus Bromisobuttersäure dargestellt: Isobuttersäure und Brom wirken bei 140° im zugeschmolzenen Rohre aufeinander ein. Der Inhalt des Rohres erstarrt nach dem Oeffnen bisweilen zu einer Menge glatter Krystalle, die von einer Flüssigkeit durchtränkt sind. Man erhitzt das Ganze im Wasserbade und leitet während des Trocknens Kohlensäure durch. Die so erhaltene schwach gefärbte gelbe Flüssigkeit erstarrt krystallinisch. Die Krystalle sind *Bromisobuttersäure* (gef. 27,91 Θ, 4,0 H; 28,59 Θ, 4,05 H; 48,12 Br; ber. 28,74 Θ, 4,19 H, 47,90 Br.) 1: Weisse krystallinische Substanz, bei 45° schmelzend, bei 37° erstarrend; Geruch erinnert an Brom in verdünntem Zustande; nicht ohne Zersetzung destillirbar, leicht löslich in Alkohol und Aether; giebt mit Wasser gemischt eine ölartige Flüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur nur in sehr viel Wasser löslich, beim Erhitzen aber in allen Verhältnissen damit mischbar ist. Die wässrige Säure, sowie auch die alkoholische erstarrt über Schwefelsäure im Vacuum zu einer weissen, strahlig krystallinischen Masse. Die gewöhnliche Brombuttersäure wird von allen Forschern als eine Flüssigkeit beschrieben; demnach unterscheidet sich die Bromisobuttersäure im Aeusseren von derselben auffallend, im chemischen Verhalten aber zeigen beide grosse Analogien.

Durch Kochen mit Barytwasser wird aus der Bromisobuttersäure die Oxyisobuttersäure, $Θ_4H_8Θ_3$, dargestellt. Man neutralisirt die Säure mit Barytwasser und kocht einige Zeit, wodurch die Flüssigkeit wieder sauer reagirt. Es ist demnach so viel Barytwasser zuzusetzen, dass auch nach halbstündigem Kochen die Reaction noch stark alkalisch ist. Der Baryt wird durch Schwefelsäure niedergeschlagen, die Flüssigkeit mit Aether ausgezogen, aus dem Aetherauszuge der Aether abdestillirt und dann die rückständige concentrirte wässrige Lösung über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, wobei die Säure krystallinisch erstarrt (gef. 45,45 Θ, 7,83 H; 45,89 Θ, 8,07 H; ber. 46,16 Θ, 7,68 H). Weisser krystallinischer Körper von eigenthümlichem Geruche, etwas an Kräuterkäse erinnernd; sehr leicht in Wasser löslich und daraus über Schwefelsäure sich in prismatischen Krystallen abscheidend; löslich auch in Aether, daraus in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirend; letztere Eigenschaft ist sehr charakteristisch für die Säure; schmilzt bei raschem und starkem Erhitzen ohne zu sublimiren; langsam erhitzt aber sublimirt sie schon bei 50° in feinen, etwas biegsamen, zolllangen Nadeln; verflüchtigt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur im luftverdünnten Raume. Die sublimirte Säure schmilzt bei 170°, erstarrt bei 76°, zieht Feuchtigkeit an und zerfliesst sogar.

Die Salze charakterisiren sich durch mehr oder weniger leichte Löslichkeit in Wasser und Krystallisationsfähigkeit. *Calciumsalz* krystallisirt aus concentrirten wässrigen Lösungen in characteristischen kugelförmigen Aggregaten, die aus feinen, seideglänzenden Nadeln bestehen. Alkohol bildet in der concentrirten wässrigen Lösung einen gelatinösen Niederschlag, der sich beim Erhitzen wieder löst. — *Bariumsalz* noch leichter in Wasser u. beim Erhitzen in Alkohol löslich; krystallisirt besser aus einer schwachen alkoholischen Lösung in Prismen. — *Zinksalz.* Sehr schwer löslich in kaltem, löslich in kochendem Wasser, aus dem es sich beim Eindampfen in mikroskopischen, sechsseitigen Blättchen ausscheidet; beim freiwilligen Verdunsten bilden sich bisweilen vierseitige Tafeln; enthält 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° entweichen. — *Silbersalz.* Krystallinisch, in heissem Wasser löslich, daraus in glänzenden Schüppchen (wenn verunreinigt, körnig) krystallisirend; bei langsamer Krystallisation bilden sich grosse platte Prismen. Wenig am Lichte veränderlich, bei 100° braun werdend; bei gewöhnlicher Temperatur in 14 Th. Wasser löslich (gef. 51,14 Ag; ber. 51,13 Ag.)

Durch frühere Versuche hat der Vf. dargethan, dass die Oxyisobuttersäure identisch ist mit der Dimethoxalsäure Frankland's und mit der Acetonsäure Staedeler's (*C.-B. 1869. 360*). Es existiren nun noch vier Säuren von derselben

Zusammensetzung, aber alle von verschiedener Abkunft; nämlich: die Butylolactinsäure, die Oxybuttersäure, die αOxybuttersäure und die βOxybuttersäure. Dass die Butylolactinsäure mit der Acetonsäure identisch ist, ist schon von einigen Chemikern vermuthet worden; in der That überzeugt man sich leicht durch Vergleichung der Zink-, Kalk- und Barytsalze, dass beide identisch sind. Es bleiben daher nur drei Oxybuttersäuren übrig, die, wie sogleich weiter unten gezeigt werden soll, mit der Oxyisobuttersäure isomer sind.

Was die Butylomilchsäure betrifft, so kann man sich deren Entstehung durch Oxydation des Amylglykols nach folgender Gleichung denken:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCH(OH)CH_2OH + 5O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH)COOH + CO_2 + 2H_2O.$$

Bei dieser Oxydation werden nicht nur die Wasserstoffatome des letzten Kohlenstoffatoms (a) angegriffen, sondern auch das Wasserstoffatom des nachbarschaftlichen Kohlenstoffs (b), welches sich noch mehr als das vorige unter dem Einflusse des Sauerstoffs befindet; es tritt dabei eine Spaltung zwischen beiden Kohlenstoffatomen ein, wie man das in vielen analogen Fällen sieht, und das letzte Wasserstoffatom des dritten Kohlenstoffs (c) wird durch Hydroxyl zersetzt:

$$\underset{\text{Amylglykol}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCH(OH)CH_2OH} + O = H_2O + \underset{\text{Intermediäres Product.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCOCH_2OH}$$

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCOCH_2OH + 4O = \underset{\text{Oxyisobuttersäure.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH)COOH} + CO_2 + H_2O$$

Vielleicht entsteht hierbei als Product der unvollständigen Oxydation der Gruppe CH_2OH noch etwas Ameisensäure.

2. *Untersuchungen über die verschiedenen Oxybuttersäuren.* — Die normale Buttersäure kann drei isomere Oxybuttersäuren liefern:

	1) $CH_3CH_2CH(OH)COOH$
$CH_3CH_2CH_2COOH$	2) $CH_3CH(OH)CH_2COOH$
Buttersäure.	3) $CH_2(OH)CH_2CH_2COOH$
	Oxybuttersäuren.

β. *Oxybuttersäure.* — Eine Säure von der Zusammensetzung 2) erhält man aus dem Chlorhydrin des Propylenglykols, dem die Structurformel $\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CHOH\\CH_3\end{matrix}\right\}$ zukommt, durch Einwirkung von Cyankalium wie folgt:

Die entsprechenden Mengen Chlorhydrin und Cyankalium werden mit etwas Alkohol in Röhren geschmolzen und vier Tage hindurch im Wasserbade erhitzt, das Product mit Alkohol ausgezogen, der Auszug mit einer nach und nach hinzugesetzten Aetzkalilösung so lange gekocht, bis kein Ammoniakgeruch mehr auftritt, zur Trockne gedampft, wieder in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt, mit Aether mehrmals geschüttelt, und der ätherische Auszug durch Abdestilliren vom Aether befreit. Die so erhaltene wässrige Lösung wird bis zum vollständigen Verschwinden des Ameisensäuregeruchs abgedampft; der Rückstand (zur Entfärbung und Entfernung von etwas beigemengter Schwefelsäure) mit Bleicarbonat neutralisirt, das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die gelbliche wässrige Lösung mit Thierkohle entfärbt und im Vacuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit Zinkcarbonat gesättigt. Das so erhaltene Zinksalz war sehr leicht löslich in Wasser, während die Zinksalze der Oxybuttersäure (aus Monobrombuttersäure) sowie der Oxyisobuttersäure schwer löslich sind. Es wurde ferner das Silbersalz dargestellt, dessen Zusammensetzung der Formel $C_3H_6(OH)COOHAg$ entsprach (gef. 51,81 u. 51,60; ber. 51,13 Ag). Die Unfähigkeit der Säure zu krystallisiren und die leichte Löslichkeit des Zinksalzes unterscheiden sie demnach von den beiden anderen isomeren Säuren; ihre Entstehung aus Propylen und Chlorhydrin erfolgt nach der Formel:

$$\underset{\text{Propylenchlorhydrin}}{CH_2Cl\text{-}CHOH\text{-}CH_3} + KCy = \underset{\text{Propylencyanhydrin}}{CH_2Cy\text{-}CHOH\text{-}CH_3} + KCl$$

$$CH_2Cy\text{-}CHOH\text{-}CH_3 + 2H_2O = \underset{\text{neue Säure.}}{CH_3CH(OH)CH_2COOH} + NH_3$$

Wislicenus hat durch Behandeln von Acetyloessigsäureäther und Natriumamalgam

eine Säure von der Zusammensetzung der Oxybuttersäure erhalten und dieselbe *β-Oxybuttersäure* genannt (*C.-Bl. 1869. 390*). Vf. schliesst aus den Eigenschaften dieser Säure, dass sie mit der eben beschriebenen neuen Säure aus Propylenchlorhydrin identisch ist. Er findet den Namen β-Oxybuttersäure für dieselbe sehr passend, wogegen die aus Brombuttersäure darzustellende Oxysäure als *α-Oxybuttersäure* zu bezeichnen sein würde, vorausgesetzt, dass dieselbe das Hydroxyl mit dem ersten, dem Carboxyl näher stehenden hydrogenisirten Kohlenstoff verbunden enthält.

Aus der Isomerie der α-Oxybuttersäure mit der β-Oxybuttersäure folgt, dass für die erstere nur zwei mögliche Structurformeln übrig bleiben. Vom Standpunkte der Theorie der gegenseitigen Einflüsse der Atome aus wäre es interessant, zu erfahren, unter welchen Bedingungen ein Haloid in der Buttersäure verschiedene Wasserstoffe substituiren würde. Schon früher hat Vf. in dieser Absicht die Buttersäure in Chlorbuttersäure überzuführen gesucht und in der That eine Säure von der Zusammensetzung $C_4H_7ClO_2$ erhalten (*C.-Bl. 1869. 384*). Die geringe Ausbeute veranlasste ihn jetzt, zur genaueren Prüfung dieser Substitution, das Butyrylchlorid zu wählen, indem er dasselbe in Chlorbutyrylchlorid umwandelte.

In kochendes Butyrylchlorid wurde etwas Jod gebracht und 5—6 Stunden trocknes Chlorgas hindurchgeleitet, die Flüssigkeit bis auf 115° abdestillirt, das Destillat wieder der Einwirkung von Chlor unterworfen, abermals der flüchtigere Theil abdestillirt und so fort, bis das, was bei 115° überdestillirte nur einen Theil des zur Reaction genommenen Butyrylchlorids ausmachte. Dann wurde aus der gesammten Menge der gechlorten Producte ein bei 150° siedender Theil abgesondert und durch mehrmalige Fractionen ein zwischen 129—132° siedendes Product erhalten, welches sich als *Chlorbutyrylchlorid* erwies. Farblose Flüssigkeit, ähnlich wie Phosphorchlorür riechend, sp. G. 1,257, bei 170° mit Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen schnell in Chlorbuttersäure übergehend und mit Alkohol augenblicklich Chlorbuttersäure-Aethyläther gebend. — *Chlorbuttersäure*. Dicke Flüssigkeit, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, auch löslich in Alkohol, nicht krystallisirbar; hierdurch unterscheidet sie sich bestimmt von der direct aus Buttersäure erhaltenen Chlorbuttersäure. — *Chlorbuttersäure-Aethyläther*, wie oben erhalten, riecht angenehm fruchtartig, ist unlöslich in Wasser, sp. Gew. 1,063 bei 17,5°; zersetzt sich mit concentrirter Barytlösung in Alkohol und ein Barytsalz, welches sich beim Kochen mit Wasser in *Oxybuttersäure* und Bariumchlorid spaltet. Das Zinksalz dieser Oxysäure krystallisirt sehr charakteristisch und es genügt mehrmalige Umkrystallisirung desselben, um das vollkommen reine Salz zu haben; durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der wässrigen Lösung im Wasserbade und im Vacuum erhält man eine vollkommen weisse Säure, die man aus einer ätherischen Lösung herauskrystallisiren lassen kann.

Um diese Säure mit der α-Oxybuttersäure (aus Brombuttersäure) zu vergleichen, wurde letztere nach Friedel's Methode dargestellt. Brom und Buttersäure wirken bei 130° noch nicht aufeinander ein; bei 135° ist die Wirkung sehr schwach und erst bei 145° wird die Reaction in einigen Stunden vollendet. Die Brombuttersäure ist (im Widerspruche mit den Angaben Anderer) nicht ohne Zersetzung destillirbar. Bei 200° geht hauptsächlich Buttersäure über, mit welcher die Brombuttersäure nur mechanisch übergerissen wird. Die unreine Bromsäure wurde in den Aethyläther verwandelt, ein Theil davon (Siedep. 173—178°) durch Barytwasser in das Barytsalz der Oxybuttersäure übergeführt. Eine Vergleichung der beiden Säuren im freien Zustande, sowie auch ihrer verschiedenen Salze zeigte, dass die Oxysäure aus der Brombuttersäure und aus dem gechlorten Butyrylchlorid identisch sind. Dieselbe Säure wird auch erhalten, wenn man sie aus dem Producte der Einwirkung des Broms auf das Butyrylchlorid darstellt. Sie ist im reinen Zustande eine weisse, krystallinische Subtanz, an feuchter Luft zerfliessend, aus wässriger Lösung über Schwefelsäure in sternförmig gruppirten feinen Nadeln, aus wässrig-ätherischer Lösung in kleinen flachen Prismen krystallisirend. Sie sublimirt schon unter 100° und setzt sich an den kalten Wänden des Gefässes in Tropfen an, welche nach und nach krystallinisch erstarren. Sie schmilzt bei 43—44° und bleibt einige Zeit nach dem Abkühlen noch flüssig, beginnt bei 225° unter Zersetzung zu sieden. Das farblose, flüssige Destillat

krystallisirt sogar beim Abkühlen bis 0° nicht und ist nur theilweise in Wasser löslich; durch Kochen mit kohlensaurem Zinkoxyde wird sie in oxybuttersaures Zink übergeführt. — *Calciumsalz*, $(C_4H_7O_3)_2Ca + 6H_2O$ (gef. 29,3, ber. 30,15 H_2O), leicht löslich in Wasser, besonders in heissem, krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung in warzenförmigen Massen von undeutlicher Structur, aus weingeistiger Lösung in warzenförmigen Aggregaten, die aus feinen seideglänzenden Nadeln bestehen. — *Zinksalz* $(C_4H_7O_3)_2Zn + 2H_2O$ (gef. 11,78, 11,81, 12,08 H_2O und 24,31 Zn; ber. 11,72 H_2O und 23,98 Zn). Krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in charakteristischen warzenförmigen Aggregaten; unter dem Mikroskope als Bündel feiner vierseitiger Prismen erscheinend. — *Bleisalz*. Leicht löslich in Wasser, schwer krystallisirbar; erinnert unter dem Mikroskope an das Zinksalz. — *Silbersalz*. Ziemlich leicht löslich in Wasser, daraus in Drusen vierseitiger flacher Prismen krystallisirend; im Lichte unveränderlich.

Aus der Gesammtheit dieser Beobachtungen folgt, dass die vier unter verschiedenen Namen und von verschiedener Abstammung bekannten Säuren, Butylomilchsäure, Acetonsäure, Dimethoxalsäure und Oxyisobuttersäure identisch sind, für welche der Vf. den Namen *Oxyisobuttersäure* beibehalten hat. Die beiden Oxybuttersäuren aus der Acetyloessigsäure und dem Propylenchlorhydrin sind ebenfalls identisch. Ihre Structurformel ist $CH_3CH(OH)CH_2COOH$; für diese behält der Verf. den von Wislicenus vorgeschlagenen Namen *β-Oxybuttersäure* bei. Endlich ist das in dem Butyrylchlorid bei Gegenwart von Jod durch Chlor ersetzte Wasserstoffatom ebendasselbe, welches in der Buttersäure gegen Brom ausgetauscht wird, und die aus Chlorbutyrylchlorid entstehende Oxybuttersäure ist aller Wahrscheinlichkeit nach *α-Oxybuttersäure*, $CH_3CH_2CH(OH)COOH$. Der Verf. beabsichtigt, seine Untersuchungen hierüber weiter fortzusetzen und besonders einige Umwandlungsproducte der Oxysäuren zu studiren. Bezüglich der hierüber ausgesprochenen Erwartungen, sowie auch der vorgeschlagenen Gruppirung der Oxysäuren verweisen wir auf das Original.

3) *Die Haloidhydrine des Propylenglykols.* — Das zur Darstellung der β-Oxybuttersäure gebrauchte *Chlorhydrin* des Propylenglykols wurde durch directe Vereinigung des Propylens mit unterchloriger Säure erhalten. Das Propylen selbst wurde durch Zersetzung des Jodpseudopropyls mit alkoholischer Kalilösung dargestellt und in Glasballons von 20—30 Liter Inhalt gesammelt. Dazu goss man eine Lösung der nach der Methode von Butlerow *(C.-Bl. 1868. 656)* dargestellten unterchlorigen Säure und liess die hermetisch verschlossenen Ballons 5—7 Tage lang an einem dunklen und kühlen Orte stehen. Die Flüssigkeit wurde dann so lange abdestillirt, bis das Destillat, mit Glaubersalz gesättigt, keine Oelschicht mehr abschied. Das Destillat ist eine wässrige Flüssigkeit, welche noch ein Oel enthält, von dem sie befreit werden muss. Wenn man beim Erhitzen der wässrigen Flüssigkeit mit trocknem Glaubersalze sättigt, so scheidet sich auf der Oberfläche desselben eine Oelschicht aus. Das Oel wird abgehoben, mit concentrirtem doppelt schwefligsauren Natron geschüttelt, mit Pottasche getrocknet und mehrmals fractionirt. Es beginnt bei 80° zu sieden und das Thermometer steigt bis 100. Bei dieser Temperatur fängt das wässrige Chlorhydrin an zu destilliren und zwischen 120—130° geht die grösste Quantität desselben über. Das Propylenchlorhydrin ist eine wasserhelle Flüssigkeit von etwas alkoholartigem Geruche und süsslichem Geschmacke. In Wasser leicht löslich, aber damit nicht in allen Verhältnissen mischbar; wird durch wässrige Alkalien sogleich, durch kohlensaure aber nur beim Erhitzen in Propylenoxyd zersetzt. Es stimmt mit dem von Oser aus Propylenglykol mit Chlorwasserstoff erhaltenen Chlorhydrin überein.

Die Brom- und Jodhydrine des Propylenglykols entstehen durch Addition von Propylenoxyd mit Brom- resp. Jodwasserstoffsäure. Das Bromhydrin wurde erhalten durch Sättigen von verdünntem wässrigen Propylenoxyd mit Bromwasserstoff. Aus der mit kohlensaurem Natron neutralisirten Flüssigkeit wurde das Bromhydrin mit Glaubersalz abgeschieden, mit geschmolzener Pottasche getrocknet u. rectificirt. Dem Propylenchlorhydrin sehr ähnlich, nur etwas weniger löslich in Wasser.

Zur Darstellung des Jodhydrins wurde das Propylenoxyd mit etwas mehr als dem gleichen Vol. Wasser verdünnt und Jodwasserstoff nur auf die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet. Man unterbricht das Zuleiten des Jodwasserstoffes, sobald das Wasser eine stark saure Reaction angenommen hat; es scheidet sich eine schwere Oelschicht ab, welche mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, nachher von der wässrigen Lösung möglichst getrennt und dann unter

Zusatz von gestossenem Glase aus einer Retorte unter 60 Mm. Druck fractionirt wird. Bei 105° geht der grösste Theil des Jodhydrins über. Farblose Flüssigkeit von etwas stechendem Geruche, wenig löslich in Wasser, leicht in concentrirter Jodwasserstoffsäure, färbt sich im Lichte bald dunkel.

Wenn man bei der Darstellung des Chlorhydrins aus Propylen und unterchloriger Säure letztere in überwiegender Menge und in concentrirter Lösung anwendet, so bildet sich ein Oel, welches eine Mischung verschiedener Körper ist. Schüttelt man dasselbe mit einer concentrirten Lösung von doppeltschwefligsaurem Natron, so wird es theilweise gelöst: der ungelöst gebliebene Antheil ist Propylenchlorid und in der Lösung findet sich *gechlortes Aceton.* Man gewinnt dasselbe, wenn man die mit kohlensaurem Natron versetzte Lösung rasch destillirt, das wässrige Destillat mit Glaubersalz schüttelt, das dabei abgeschiedene Oel abhebt, trocknet und fractionirt. Die Entstehung dieses gechlorten Acetons lässt sich durch die oxydirende Wirkung der unterchlorigen Säure auf das gebildete Chlorhydrin erklären:

$$\left.\begin{matrix} CH_2Cl \\ CHOH \\ CH_3 \end{matrix}\right\} + ClOH = \left.\begin{matrix} CH_2Cl \\ CO \\ CH_3 \end{matrix}\right\} + H_2O + HCl.$$

Zur Bestätigung wurde reines Propylenchlorhydrin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt und ebenfalls gechlortes Aceton erhalten. (Schluss folgt).

Kleine Mittheilungen.

Zur Aufbewahrung des Thalliums eignet sich nach Prof. Dr. Böttger am besten gewöhnliches destillirtes Wasser, welches durch anhaltendes Kochen sorgfältig von atmosphärischer Luft befreit und in einem geschlossenen Gefässe erkaltet war. Unter einer Decke von Cyankalium geschmolzenes vollkommen blankes Thallium hat in so behandeltem Wasser aufbewahrt seit ungefähr drei Jahren noch nicht das Mindeste von seinem ursprünglichen Glanze verloren. (*Jahresb. d. physik. Ver. zu Frankfurt a. M. für 1868—1869, Mai 1870).*

Ueber die Darstellung von schwefelsaurem Kali und Schönit; von H. Grüneberg in Kalk bei Köln. Die Zersetzung des Schönites geschieht nach folgender Gleichung:

$$2(MgO,SO_3 + KO,SO_3) + 3KCl = 4KO,SO_3 + (KCl + 2MgCl),$$

wenngleich die Producte der Zerlegung sich nicht so gestalten resp. dem Auge darbieten. Sicher würde die Zersetzung obiger Gleichung gemäss vor sich gehen, wenn nicht der sich bildende Carnallit resp. das Chlormagnesium die vollständige Zersetzung der beiden Salze hinderte. Um möglichst viel schwefligsaures Kali zu erhalten, verfährt man auf folgende Weise: Man wägt 3 Aeq. Chlorkalium ab, bringt darauf 2 Aeq. Schönit in Wasser zur gesättigten Lösung (37°B.) und giesst diese Lösung kochend auf das fein krystallisirte und gesiebte Chlorkalium. Nach kurzer Zeit ist dieses in schwefelsaures Kali umgewandelt. Sowie indess die Temperatur der Lauge auf 40° sinkt, würde Chlorkalium, welches vorher in Lösung kommt, wieder herauskrystallisiren. Man giesst deshalb die Lauge von 40° von dem abgeschiedenen schwefelsauren Kali ab und lässt sie krystallisiren. Hierbei scheidet sich erst eine reichliche Krystallisation von schwefelsaurem Kali ab; beim weiteren Eindampfen krystallisirt zuerst unzersetzt gebliebener Schönit und dann Carnallit. Das gewonnene schwefelsaure Kali ist sehr rein; nach dem Centrifugiren und Decken mit wenig Wasser enthält es 95 p. c. KO,SO_3. — Neuerdings lässt übrigens Grüneberg das schwefelsaure Kali so darstellen, dass der Schönit mit einer kalten Lauge von reinem Chlorkalium (21°B.) einige Male kalt macerirt wird. In dem Macerationsgefässe scheidet sich reines schwefelsaures Kali ab, während Carnallit nebst etwas Schönit und Chlorkalium in der Lauge sich befinden, welche durch Eindampfen und Krystallisirenlassen gewonnen werden können. *(Wagner's Jahresber. 1869. 241; Pol. Centralbl. XXIV. 1225).*

Ueber das Naphtylaminviolet; Alb. Scheurer. Diese Farbe, für deren Darstellung Blumer-Zweifel ein französisches Patent erhalten hat *(C.-Bl. 1870, 133;* Z. 17 v. u. statt Anilin lies Naphtylamin, und Z. 15 v. u. statt 51° lies 15°), besteht aus einem Gemenge von salzsaurem Naphtylamin und Kupferchlorid. Auf Baumwolle gedruckt, ertheilt sie der Faser bei gewöhnlicher Temperatur nach wenig Tagen eine mattbraune in's violett stehende Farbe; die Oxydation der färbenden Substanz vollendet sich in einer Temperatur von 30° in einer feuchten Atmosphäre nach

36 Stunden; dann zeigen die bedruckten Stoffe ein schmutziges Violet, welches folgende Veränderungen erleidet. Durch verdünnte Alkalien und siedende Seifenlösung entwickelt sich ein Violet, welches einem schlechten Garancinviolet nachkommt; Zinnsalz bringt eine theilweise Entfärbung hervor und verwandelt beim Kochen das Violet in ein olivenfarbiges Grün; schweflige Säure giebt in der Kälte wie in der Wärme Grau; wird sie schon im Fixirraume angewendet, so ist die Nuance sehr rein und nach der Dauer der Einwirkung mehr oder weniger dunkel; verdünnte Essigsäure scheint ohne Einwirkung zu sein; doppelt chromsaures Kali giebt Braun; ähnlich wirkt Chlorkalklösung (1:40); in beiden Fällen wird die Nuance durch verdünnte Säure oder kochende Seifenlösung wieder hergestellt. Die Oxydation des Naphtylaminsalzes erfolgt in warmer Luft sehr gut, besonders unter Einwirkung von essigsauren Dämpfen; in letzterem Falle geht die Reaction in einem kalten Raume sogar besser von Statten als in einem warmen. Die Fixirung dauert 36 Stunden; dann ist die Farbe stahlgrau, wird in einem kalten Chlorbade röthlich und geht in die Farbe über, die man beim Fixiren in gewöhnlicher Weise erhält; durch Einwirkung verdünnter Säuren geht ihr Ton schwach in Blau über; durch kochende Seifenlösung passirt, tritt die Nuance von schönem Krappviolet auf; Sonnenlicht wirkt wie Chlor; ähnlich wie Essigsäuredämpfe wirken auch Salzsäuredämpfe, doch geben sie ein helleres Violet.

Als der Verf., nachdem er die günstige Wirkung der Essigsäure festgestellt hatte, dieselbe auch zur Herstellung von Druckfarben benutzen wollte, erhielt er nach dem Fixiren nur ein graues Violet (Vergl. Kielmeyer, C.-Bl. 1870. 277). *(Bull. soc. Mülh. XL. 330).*

Technische Notizen.

Holzzeug für Papierfabrikation befreit man nach J. Denis von den harzigen Bestandtheilen durch 2 bis 6 Stunden lang fortgesetztes Kochen mit vorher gedämpften mehligen Kartoffeln. (Engl. Patent.) — Von der Holzstofffabrik zu Manayunk bei Philadelphia werden nach Otto Krieg die Holzspähne zuerst bei hoher Temperatur und starkem Drucke mit kräftigen kaustischen Laugen behandelt und dadurch so aufgeweicht, dass sie sich dann ähnlich der Flachs- und Baumwollenfaser im Holländer leicht mahlen und bleichen lassen. Papier aus diesem Zeuge bereitet, besitzt eine ausserordentliche Festigkeit und Zähigkeit und hat viel Aehnlichkeit mit den japanesischen Papieren. Leider aber ist das Fabrikat so kostspielig, dass seine Anwendung dadurch sehr eingeschränkt werden dürfte. Dagegen liefert die Fabrik Cone Mills bei Lydney in Gloucestershire ein ebenfalls auf chemischem Wege präparirtes Holzzeug, welches sich sogar ohne Zusatz von Lumpenzeug zu Papier verarbeiten lässt. Smirgel- und Glaspapier, von denen eine hohe Festigkeit verlangt wird, liess sich in genügender Qualität aus reinem Holzzeuge dieser Art darstellen. Hiernach dürfte die Holzzeugfabrikation noch einer hohen Vervollkommnung fähig sein. *(Z. d. V. d. Ingen. durch Deutsche Industriez. 1870. 255.)*

Die Gesammtproduction von Krapp beträgt nach Roscoe 57,500 Tons; was bei einem durchschnittlichen Preis von 45 Pf. pro Ton einen Geldwerth von 215,000 Pf. repräsentirt. Ziemlich die Hälfte dieser Gesammtproduction wird in England consumirt, woraus erhellt, welche Wichtigkeit die Darstellung des künstlichen Alizarins für England besitzt. Die englischen bituminösen Kohlen und die Cannekohlen liefern pro 100 Tons neben 10000 Cubikfuss Gas 7—10 Tons Theer. 100 Tons des letzteren geben circa 0,63 Ton Anthracen, so dass zur Darstellung von 1 Ton Anthracen etwa 2000 Tons Kohle erforderlich sind. *(Chem. News 1870. 185.)*

Fixirung der Farben durch Gelatine und chromsaures Kali; von J. S. Kipping. Die zum Färben und Drucken vorbereiteten Farben werden mit Gelatine, Gummi oder dergl. und einem chromsauren Salze gemischt, oder man kann auch die Stoffe in gewöhnlicher Weise färben oder drucken und dann nachträglich mit der Mischung von Gelatine und Chromsalz behandeln. Letzteres stellt man dar, indem man der wässrigen Gelatinelösung etwa 1/6 chromsaures Kali zusetzt, was in einem nicht zu stark beleuchteten Raume geschehen muss. Nach dem Drucken resp. nach der Behandlung mit Gelatinelösung werden die Stoffe dem Lichte ausgesetzt, wodurch der Farbstoff in ein unlösliches Medium eingeschlossen wird, da bekanntlich eine Mischung aus Gelatine und chromsaurem Kali im Lichte die Löslichkeit verliert. *(Mechan. Magazine 1870. 205; Polytechn. Centralblatt XXIV. 999.)*

Jute wird gebleicht (nach Wiesner) wenn man auf jedes Pfund derselben 1/2 Pfd. Aetzkalk mit Wasser zu Milch anrührt, damit 6 Stunden lang kocht, mit Wasser ausspült, eine Nacht in schwacher Salzsäure (von 2° B. liegen lässt (so dass die Lösung andern Tages noch sauer ist). Dann hat man 12 Pfd. Colophonium mit 30 Pfd. calcinirter Soda so lange zu kochen, bis jenes gelöst ist. Die Lösung wird in einem Kessel so weit verdünnt, dass auf 1 Pfd. Jute 1/4 Pfd. Soda kommt. Hiermit kocht man die Jute 5 Stunden lang; darauf nochmals zwei Std. lang in einer Lösung, welche auf 1 Pfd. Jute 1/4 Pfd. calcinirte Soda enthält. Der so vollständig von Harz und Fett befreite Stoff wird mit der klaren Chlorkalklösung von 6—8° B. 6 Stunden lang in Berührung gelassen, dann in Salzsäure von 2° B. abgesäuert und schliesslich gewaschen. Noch rascher geht die Bleichung, wenn man die Jute in einer 1/2 procentigen Ch mäleonlösung, die mit 1/2 p. c. Bittersalz versetzt ist, so lange herumzieht, bis sie lichtbraun geworden ist, dann wäscht und in eine Auflösung von schweflig r Säure in Wasser taucht, bis sie weiss geworden. *(Musterz. f. Färb. XIX. 108.)*

Zur Reinigung von Bier- u. Weinflaschen empfiehlt O. Buchner eine Lösung von übermangansaurem Natron, mit der man die Flaschen ausschwenkt oder stehen lässt, bis die Kruste zerstört ist. *(Polyt. Centralblatt XXIV. 1007.)*

Schwämme werden gebleicht indem man sie zuerst in Salzsäure, die mit der 1 1/2 fachen Menge Wasser verdünnt ist, legt, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt wird, dann in reinem Wasser auswäscht und zuletzt in ein Bad bringt, welches aus 2 Pfd. unterschwefligsaurem Natron, 12 Pfd. Wasser und 2 Pfd. Salzsäure zusammengesetzt ist. Statt des unterschwefligsauren Natrons, welches man in der Regel zur Hand hat, lässt sich indess mit grösserem Vortheile das doppeltschwefligsaure Natron zur Anwendung bringen. *(Musterz. XIX. 240.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 40. **Chemisches Central-Blatt.** 5. October 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Ekman hat Versuche über *den Zusammenhang zwischen elektrischer Leitungsfähigkeit und chemischer Zusammensetzung des Glases* angestellt, aus denen sich Folgendes ergiebt: 1) Die Nichtleitungsfähigkeit des Glases hängt in gewissem Grade von der mehr oder weniger grossen Nichtleitungsfähigkeit der Oberfläche und somit indirect von seiner chemischen Widerstandsfähigkeit ab; aber 2) hängt sie ebenfalls von der grösseren oder geringeren Nichtleitungsfähigkeit seiner inneren Masse ab, und in dieser Beziehung ist sie umgekehrt proportional der Menge des Natrons im Glase. 3) Bei solchen Glassorten, deren Oberflächen nicht besonders ungünstig sind, hat der letztere Umstand auf die Leistungsfähigkeit des Glases als elektrischer Isolator einen weit grösseren Einfluss als der erstere. Kaliglas ist ein guter Isolator. *(Der Naturforscher 1870. Nr. 30; Pol. C.-Bl. XXIV. 1270.)* — **Alex. Naumann,** Ueber Dampfdichten der Essigsäure. *(Ann. Chem. Pharm. CLV. 325; C.-Bl. 1870. 497.)* — **Ad. Baeyer,** Ueber die Reduction aromatischer Wasserstoffe durch Jodphosphonium. *(Ann. Chem. Pharm. CLV. 266.)* — **Ad. Baeyer,** Ueber die Synthese des Picolins. *(Ann. Chem. Pharm. CLV. 281; C.-Bl. 1870. 14.)* — **Ador** u. **Ad. Baeyer,** Ueber das Aldehyd-Collidin. *(Ann. Chem. Pharm. CLV. 294; C.-Bl. 1870. 14.)* — **Ad. Baeyer,** Ueber das *Euxanthon* u. die *Euxanthinsäure.* — Das Euxanthon wird aus dem gereinigten Purree, dem Jaune indien, dargestellt, indem man dieses mit verdünnter Salzsäure digerirt, das Unlösliche, welches aus Euxanthinsäure besteht, mit Wasser auswäscht und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Euxanthinsäure wird dann mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, in welcher sich zuerst Alles mit brauner Farbe auflöst; bald aber erstarrt die Masse zu einem gelben Breie von Euxanthon, indem eine zuckerartige Substanz abgespalten wird. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird das Euxanthon fast ganz rein erhalten und kann durch vorsichtige Sublimation vollständig gereinigt werden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat färbt es sich roth und schäumt ein wenig; extrahirt man die geschmolzene und in Wasser gelöste Masse mit Aether, so erhält man eine gelbe Substanz, die in heissem Wasser viel leichter löslich ist als Euxanthon; nach dem Erkalten dieser Lösung scheiden sich grosse, warzenförmige Aggregate von gelber Farbe ab und aus der Mutterlauge erhält man zuerst eine weitere Quantität derselben Substanz in Form von gelben Nadeln, und zuletzt bleibt eine leicht lösliche braune Masse zurück, die zum grossen Theil aus Hydrochinon besteht. Die gelben Warzen sind *Euxanthonsäure,* $\Theta_{13}H_{10}\Theta_5$ (gef. 62,96 Θ, 4,31 H; ber. 63,4 Θ, 4,07 H). Dieselbe sieht dem Euxanthon sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch folgende Merkmale von demselben. In Wasser viel leichter löslich, krystallisirt daraus beim Abkühlen einer heissen Lösung in Warzen, beim Eindampfen in langen gelben

Nadeln von der Farbe des Euxanthons, besitzt schwach saure Eigenschaften, löst sich mit gelber Farbe in Kalilauge auf, wird aber bei Berührung mit Luft durch Oxydation schnell dunkler, während die Lösung des Euxanthons unverändert bleibt; oxydirt sich überhaupt viel leichter als dieses; giebt mit Eisenchlorid eine rothe (Euxanthon grüne) Färbung, mit basisch essigsaurem Blei einen röthlich gelben Niederschlag, $\Theta_{13}H_6Pb_2\Theta_5$ (gef. 65,1, ber. 63,1 Pb). Hiernach enthält die Euxanthonsäure viermal die Gruppe ΘH und ihre Formel ist $\Theta_{13}H_6\Theta(\Theta H)_4$. Beim Erhitzen schmilzt sie, giebt Wasser ab und geht in reines *Euxanthon* über; ebenso durch Kochen der wässrigen Lösung unter Zusatz von etwas Ammoniak. Dieses Euxanthon wurde analysirt und man fand Zahlen, welche am besten mit der zuerst von Stenhouse und Erdmann aufgestellten Formel $\Theta_{13}H_8\Theta_4$ (nicht mit der von Gerhardt vorgeschlagenen $\Theta_{10}H_6\Theta_3$) übereinstimmen. Dies beweist Verf. durch Zusammenstellung zahlreicher Analysen. Die Euxanthonsäure entsteht hiernach durch Wasseraddition aus dem Euxanthon. Mit der Formel $\Theta_{13}H_8\Theta_4$ stimmt auch die Zusammensetzung der Substitutionsproducte gut überein: das von Gerhardt als Trichloreuxanthon Bezeichnete ist *Dichloreuxanthon*, $\Theta_{13}H_6Cl_2\Theta_4$ (gef. nach Erdmann 52,28 Θ, 2,14 H, 23,30 Cl; ber. 52,52 Θ, 2,02 H, 23,90 Cl.) Die *Porphyrin*- und *Oxyporphyrinsäure* Erdmann's ist Trinitroeuxanthon. $\Theta_{13}H_5(N\Theta_2)_3\Theta_4$, und zwar ist, wie sich aus Erdmann's Analyse ergiebt, die Oxyporphyrinsäure ganz reines, die Porphyrinsäure ein noch mit der Dinitroverbindung verunreinigtes Trinitroeuxanthon. Das Ammoniaksalz der Porphyrinsäure hat die Zusammensetzung $\Theta_{13}(N\Theta_2)_3H_4(NH_4)\Theta_4$ (gef. von Erdmann 40,97 Θ, 2,37 H und 15,30 N; 40,73 Θ, 2,45 H, 15,60 N; ber. 41,05 Θ, 2,10 H, 14,74 N.) Das Euxanthon lässt sich möglicherweise vom Benzophenon ableiten und als ein Chinon des Oxybenzophenons ansehen:

$$H\Theta\text{-}\Theta_6H_4\text{-}\Theta\Theta\text{-}\Theta H_3\left\{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right>\qquad \Theta_6H_5\text{-}\Theta\Theta\text{-}\Theta_6H_5$$

Euxanthon Benzophenon,

und die Bildung der Euxanthonsäure scheint der der Isatinsäure vollständig gleich zu sein. — Für die *Euxanthinsäure* ergiebt sich als wahrscheinlichste Formel $\Theta_{19}H_{16}\Theta_{10}$, und ihr Zusammenhang mit dem Euxanthon wird ausgedrückt durch $\Theta_{19}H_{16}\Theta_{10} + H_2\Theta = \Theta_{13}H_8\Theta_4 + \Theta_6H_{10}\Theta_7$. Was die Substanz $\Theta_6H_{10}\Theta_7$ ist, muss dahingestellt bleiben; man kann nur vermuthen, dass sie eine Art von Zuckersäure sei, die in der Mitte zwischen Isodiglykoläthylensäure, $\Theta_6H_{10}\Theta_6$, u. Zuckersäure, $\Theta_6H_{10}\Theta_8$, steht. Die Euxanthinsäure wäre hiernach das Glykosid einer Zuckersäure mit Euxanthon. In der That erhält man durch Kochen der Euxanthinsäure mit Salzsäure einen Körper, der Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirt, und beim Erhitzen giebt sie Kohlensäure. *(Ann. Chem. Pharm. CLV. 251.)* — **Th. Husemann**, Beiträge zur Geschichte einiger Alkaloide: Aconitin, Pseudoaconitin, Acraconitin, Nepalin, Napellin, Lycoctonin. *(N. J. f. Pharm. XXXIV. 79.)* — **E. Schwend**, Ueber Opiumgewinnung aus dem in Deutschland cultivirten Mohn. *(N. J. f. Pharm. XXXIV. 74.)* — **N. Lubavin**, Ueber Cinchonin-Chinolin. *(Ann. Ch. Ph. CLV. 311; C.-Bl. 1870. 23.)* — ***Scheibler**, Ueber Zuckerverfälschung mittels Dextrin u. deren Erkennung. *(Zeitschr. d. V. für Rübenzuckerind. 1870. 352.)* — **Brescius** empfiehlt zur *Prüfung des Glycerins*, welches zum Genusse (im Bier etc.) verwendet wird, von demselben zuerst 10—20 Tropfen in einem Platinschälchen zu erhitzen. Es fängt an zu kochen, dann brennt es und hinterlässt einen schwarzen Anflug von kohliger Substanz, welcher, wenn das Glycerin *destillirt* war, nur gering ist, während nicht destillirtes immer einen bedeutenden Rückstand hinterlässt. Dieser kohlige Rückstand muss durch Glühen verschwinden, ohne einen deutlich weissen oder sonstigen Rückstand zu hinterlassen. Setzt man tropfenweise unter sorgfältigem Abkühlen zu reinem destillirten Glycerin nach und nach das gleiche Vol. concentrirter englischer Schwefelsäure, so tritt keine Bräunung ein, auch nicht nach mehreren Stunden. Nicht destillirtes Glycerin wird dabei, wenn auch manchmal nur sehr schwach, gebräunt. Beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure wird jedes Glycerin gebräunt; deshalb ist bei der Probe besonders gut abzukühlen. Mit einigen Tropfen einer Lösung oxalsauren Ammoniaks giebt reines destillirtes Glycerin nicht die geringste Spur einer Trübung, auch nicht nach mehreren Stunden; nicht destillirtes dagegen giebt in der Regel gleich oder doch nach einiger Zeit eine Trübung, wenn nicht gar einen Niederschlag. In reiner Salpetersäure, mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, giebt reines Glycerin nicht die geringste, nicht destillirtes dagegen sogleich eine mehr oder weniger starke milchige Trübung. Vor allen Dingen ist darauf zu sehen, dass das Glycerin auch in grösseren Mengen ganz ungefärbt und wasserhell sei, und beim Reiben zwischen den Händen keinen Fettgeruch zeige, der in der Regel noch deutlicher hervortritt, wenn man einige Tropfen einer verdünnten Säure, z. B. Schwefelsäure, zusetzt. *(Bierbrauer, N. F. I. 1.)* — **V. d. Goltz** empfiehlt *schwefelsaure Magnesia als Düngemittel*, namentlich zur Ueberstreuung des Stalldüngers, welcher dadurch ebenso conservirt wird wie durch Gyps; die Wirkung der schwefelsauren Magnesia ist sogar noch schneller und energischer, insofern sie in Wasser sehr leicht löslich ist, während der Gyps eine verhältnissmässig nur geringe Löslichkeit besitzt. In Königsberg wird der Ctr. schwefelsaure Magnesia für 6 Silbergroschen angeboten, wärend der Ctr. Gyps 15 Silbergroschen kostet.

Wünschenswerth wäre es, wenn wiederholte Düngungsversuche mit Bittersalz, namentlich auf Klee, Hülsenfrüchte und Weizen gemacht würden. Für Hülsenfrüchte nimmt man $^1/_2$—$^3/_4$ Ctr. pro Morgen, für Klee und Weizen 1—$1^1/_2$ Ctr. *(Pol. Notizbl. XXV. 248.)* — **F. L. Sonnenschein**, Die Verbreitung des Arsens in der Natur. *(Arch. Pharm. [2] CXLIII. 245.)* — **H. Ludwig** berichtet über die Analyse zweier *Manganmineralien*. 1) *Braunstein* von *Giessen*, analysirt von E. Stapff: 94,32 MnO_2, 1,98 Fe_2O_3, 0,66 Al_2O_3, 1,97 CaO, 0,43 BaO, 0,065 MgO, Spuren von CoO. — 2) *Manganspath* aus *dem Nassauischen*, analysirt von Höhn und Enders im Mittel: 90,88 MnO,CO_2, 5,85 FeO,CO_2, 0,91 Co,CO_2, 1,95 $CaCO_3$ und 0,41 $MgCO_3$. *(Arch. Pharm. [2] CXLIII. 194.)* — Nach **Fr. Schickendantz** finden sich in den Betten der von dem Ostabhange der Cordilleren entspringenden Flüsse der argentinischen Provinz Catamarca im Winter, wo diese Flüsse seichter gehen, Efflorescenzen, welche von den Einwohnern zum Waschen und zur Bereitung von Seife benutzt werden und *Ccollpa* (spr. Koichpa) genannt werden. Eine Analyse ergab, dass dieselben im Wesentlichen aus dreifach gewässertem kohlensauren Natron, $Na_2CO_3 + 3H_2$, und etwa 8 bis 9 p. c. Beimengungen (Chlornatrium, Schwefelsäure, Magnesia, Thon und Sand, organische Substanz) bestehen. Die untersuchte Probe rührt aus dem Rio de Hualfin. *(Ann. Chem. Pharm. CLV. 359.)* — Nach **O. Popp** bestehen die Excremente der *ägyptischen Fledermäuse* aus 77,80 Harnstoff, 1,25 Harnsäure, 2,55 Kreatin, 13,45 phosphorsaurem Natron (2 NaO,$HOPO_5$), 3,66 Wasser, bei 100° eliminirbar, und 0,575 in Wasser unlöslichem Rückstand. Nach dieser Zusammensetzung und besonders durch den hohen Gehalt der Excremente an Harnstoff schliesst sich die Familie der Fledermäuse den höheren Säugethieren eng an, und wird dadurch ihre systematische Verwandtschaft chemisch bestätigt. Nach einer Notiz von Wöhler kommen diese Fledermausexcremente jetzt schon als Dünger in den Handel. *(Ann. Chem. Pharm. CLV. 351.)* — **H. Höhn** hat unter H. Ludwig's Leitung Peruguano analysirt und darin gefunden: 14,67 phosphors. Kalk, 6,41 phosphors. Ammoniumoxyd, 10,55 oxals. Ammoniumoxyd, 7,55 saures harnsaures Ammoniumoxyd, 3,06 freie Harnsäure, 14,23 Chloride und Sulphate von Na und K, 0,34 Al_2O_3, 6,20 Sand u. Thon, 2,23 Fe_2O_3, 26,10 Wasser, 8,66 organische Substanzen und Verlust. Der gesammte Stickstoffgehalt betrug 9,408, in Wasser löslich 41,7 und Asche 35,1. *(Arch. Pharm. [2] CXLIII. 241.)* — **O. Popp** hat drei Sorten ägyptischer *Trona* untersucht:

	I.	II.	III.
Natronsesquicarbonat	64,3 p. c.	32,2 p. c.	26,15 p. c.
Schwefelsaures Natron	1,5	24	66,66
Chlornatrium	8,4	33,3	2,63
Schwefelsaurer Kalk	1,3	—	—
Wasser	22,5	8,87	4,05
Unlösliche Stoffe	1,65	1,35	0,40
	99,65	99,72	99,89

I. war ein Aggregat kleiner, prismatischer, durchsichtiger Krystalle, welche man der Analyse zufolge als ein wasserhaltiges Natronsesquicarbonat, $Na_4C_3O_8 + 4aq$, anzusehen hat (gef. 22,5, ber. 22,1 H_2O.) II. war eine krystallinische Salzkruste, mit weniger gut unterscheidbaren Krystallen; III. stellt eine derbe krystallinische Salzmasse dar, mit nicht unterscheidbaren Krystallindividuen. — Ueber die Bildungsweise der Trona lässt sich bis jetzt nichts Gewisses angeben. Vf. findet es auffallend, dass die Producte der Natronseen in Aegypten bis jetzt so wenig Beachtung gefunden haben. Hierzu bemerkt Wöhler, dass nach Prof. Brugsch auf dem linken Ufer des Nils, nicht weit von Cairo, 6 Natronseen sind, auf deren Boden sich das Salz in Krusten absetzt, die man mit eisernen Barren in grossen Stücken ausbricht und an der Sonne trocknet. *(Ann. Chem. Pharm. CLV. 348.)* — **O. Popp** berichtet über *Nilwasser*. Dasselbe wurde etwa 2 Stunden stromabwärts von Cairo geschöpft, war also von Effluvien der Stadt nicht beeinflusst. Es besass, nachdem es nach zweitägigem Stehen filtrirt war, noch eine opalisirende Farbe, welche selbst nach wiederholtem Filtriren nicht verschwand. Wurde es dann noch längere Zeit sich selbst überlassen, so setzten sich flockige Sedimente ab, welche aus Kieselsäure, gemengt mit etwas organischer Substanz, Kalk- und Magnesiasalz, bestanden. Das Nilwasser kann also in der That als eine in beständiger Zersetzung begriffene Flüssigkeit betrachtet werden. Das filtrirte Wasser enthält pro Liter 0,142 Gr. feste Bestandtheile.

	Procentische Zusammensetzung des Abdampfrückstandes.	In einem Liter des Wassers waren enthalten:
Kieselsaures Natron	25,15	0,03572 Gr.
Kieselsaures Kali	5,40	0,00767 „
Kohlensaurer Kalk	24,21	0,03438 „
Kohlensaure Magnesia	21,70	0,03081 „
Schwefelsaurer Kalk	4,68	0,00665 „
Chlornatrium	3,91	0,00555 „

	Procentische Zusammensetzung des Abdampfrückstandes.	In einem Liter des Wassers waren enthalten:
Eisenoxyd	2,235	0,00317 Gr.
Organ. Mat. etc.	12,125	0,01722 „
Phosphors. Kalk	0,53	0,00075 „
	99,94	0,1419 Gr.

Rechnet man den jährlichen Wasserdebit des Nils zu 55,000 Mill. Cubikmeter, so folgt, dass alljährlich durch den Nil 7800 Mill. Kilogr. feste Bestandtheile aus dem ägyptischen Boden dem Mittelmeere zugeführt werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind es hauptsächlich die Felsen der Katarakte, welche diese festen Bestandtheile liefern. Die smaragdgrüne Farbe des Nilwassers während der Ueberschwemmung rührt ohne Zweifel von einem Gehalte an Chlorophyll her, was auch durch die mikroskopische Beobachtung bestätigt wird. — Der *Nilschlamm* besteht aus einem sehr eisenoxydhaltigen Thone, dem beträchtliche Mengen organischer Substanz beigemengt sind. Seine Zusammensetzung schwankt je nach den verschiedenen Regionen des Nilthales. Der Verf. fand im Nilschlamme von

	Soudan.	Theben.	Cairo.
Eisenoxyd	11,95 p. c.	10,52 p. c.	7,55 p. c.
Org. Materie	14,85 „	13,55 „	12,85 „
Kalk	2,64 „	2,41 „	nicht bestimmt
Magnesia	1,85 „	1,63 „	nicht bestimmt
Lösliche Kieselsäure	5,50 „	4,85 „	nicht bestimmt
Thon und Wasser	62,30 „	—	—

In allen Schlammsorten fanden sich Glimmerpartikelchen, besonders in Oberägypten; die Mengen des Eisenoxydes und der organischen Substanz nehmen nach der Mündung hin ab, die des Sandes zu. *(Ann. Chem. Pharm. CLV. 344.)* — **H. Fischer,** Die Kartoffelstärkefabrik Netze in Burgdorf. *(Mitth. d. Gew.-V. f. Hannover 1870. 66; Pol. C.-Bl. XXIV. 1277.)* — **Jacob Wolf,** Stassfurth u. seine Industrie. *(N. J. f. Pharm. XXXIV. 65.)* — Platinapparat für Goldproben von Johnson Matthey u. Co. in London. *(B.- und Hüttenm.-Ztg. XXIX. 325.)* — **Alb. Reichenecker,** Aufbereitung der geschwefelten Golderze in den Rocky Mountains im Colorado-Territory der Ver.-Staaten. (Fortsetzung). *(B.- u. Hüttenm.-Ztg. XXIX. 321.)* — Literarische Notizen über die Fabrication der Eisengusswaaren aus den Jahren 1848—1863. *(B.- u. Hüttenm.-Ztg. XXIX. 323.)* — Bericht der Eisenbahncommissäre des Staates Massachussets über das *Verhalten der Stahlschienen in der praktischen Verwendung. (Oesterr. Z. f. B.- u. H.-W. XVIII. 284.)* — **Wedding** und **Bräuning,** Der Fortschritt der Werkbleientsilberung etc. (Fortsetzung.) Das Zinkentsilberungsverfahren mit Anwendung von Wasserdampf (Process Cordurié). Entsilberung des Werkbleies und Raffinerie des Armbleies. Verarbeitung des Zinkstaubes. *(Oesterr. Z. f. B.- u. H.-Wesen. XVIII. 276. 282.)* — **E. F. Dürre,** Ueber die beim Umschmelzen des Roheisens zu Gusswaaren auftretenden technischen Probleme. *(Deutsche Industriez. 1870. 356. 367.)* — **Schwind,** Die Zeiterforderniss der Salzlösung. (Fortsetzung.) *(Oesterr. Z. f. B.- u. H.-W. XVIII. 283.)*

Ueber die hochsiedenden Destillationsproducte des Steinkohlentheers,

von

C. Gräbe und C. Liebermann.

Vff. haben eine Substanz untersucht, welche bei der Destillation des Steinkohlentheers bis auf Coaks gewonnen wurde. Dieselbe war fest, fühlte sich etwas fettig an, war von intensiv citronengelber Farbe, zeigte auf dem Bruche grosse Krystallflächen von grüngelber Fluorescenz, schmolz bei 150°, und der Siedepunkt fast der ganzen Masse lag über 360°. Lösungsmittel wie Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff liessen sie als ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe erkennen, von denen etwa $^4/_5$ der ganzen Masse leicht in Lösung ging und einen niedrigen Schmelzpunkt zeigte. Der Rest war schwer löslich und schmolz über 230°. Aus dieser Substanz wurden zwei Kohlenwasserstoffe abgeschieden, von welchen Liebermann das Chrysen, Gräbe das Pyren untersuchte.

Chrysen, $C_{18}H_{20}O_2$. Behandelt man die erwähnte Substanz wiederholt mit dem vierfachen Gewichte kalten Schwefelkohlenstoffes, so bleibt ein amorphes schwefelgelbes Pulver, welches nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den constanten Schmelzpunkt 245—248° zeigt. Es löst sich schwer in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, nicht zu leicht in siedendem Eisessig und Benzol, und krystallisirt aus heissem Benzole in sehr kleinen Blättchen. Durch Umkrystallisiren konnte es nicht ganz farblos erhalten werden. Mit Pikrinsäure in kochendem Benzol bildet es eine in braunen Nadeln krystallisirende Verbindung. Heisse concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer Sulphosäure mit grüner, bei sehr grossem Ueberschusse an Säure mit violetter Farbe. Salpetersäure verwandelt es in eine rothgelbe Verbindung. Tropft man Brom zu dem unter Schwefelkohlenstoff befindlichen Körper, so entwickelt sich lebhaft Bromwasserstoff und bei einem bestimmten Bromzusatze erstarrt die ganze Masse zu einem aus schönen weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei, dem dreifach substituirten Kohlenwasserstoffe. Chromsäure entwickelt aus demselben kein Brom, Chlor giebt mit dem ursprünglichen Körper in der Wärme ein harziges Substitutionsproduct, aus welchem man durch Sublimation lange, hellgelbe Nadeln erhält. Der Kohlenwasserstoff enthält C und H im Verhältnisse von 3 : 2. Diese Thatsachen stimmen mit den Angaben von Laurent über das Chrysen so überein, dass Vf. diesen Namen für den beschriebenen Kohlenwasserstoff annimmt. Berthelot hat zwar Chrysen eine Substanz genannt, welche neben Diphenyl beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren entsteht und die bei 200° schmilzt. Wenn letzterer Angabe nicht ein Irrthum zu Grunde liegt, so können beide Verbindungen nicht als identisch betrachtet werden. Auch Galletly hat für Chrysen den Schmelzpunkt 244° angegeben und die von ihm analysirte Pikrinsäureverbindung stimmt mit der vom Vf. dargestellten überein. Laurent gab dem Chrysen die Formel $C_{12}H_8$, Galletly auf Grund der Pikrinsäureverbindung $C_{18}H_{12}$, welch letztere Formel auch von Berthelot angenommen wird, da das Chrysen durch Aneinanderlagerung dreier Benzolreste, C_6H_4, entsteht. Zu dieser Formel gelangte auch Vf. durch Untersuchung des Chrysochinons.

Zur Gewinnung des *Chrysochinons*, $C_{18}H_{10}O_2$, übergiesst man fein gepulvertes Chrysen mit dem 15fachen Gewichte Eisessig und setzt allmälig ein dem Kohlenwasserstoffe gleiches Gewicht Chromsäure unter kurzem Aufkochen hinzu. Wasser fällt alsdann orangerothe Flocken, die nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser, in Eisessig oder Benzol gelöst beim Verdunsten in schönen rothen Nadeln wieder erscheinen, und welche wiederholt umkrystallisirt werden müssen, um sie völlig chromfrei zu erhalten. Das Chrysochinon ist unlöslich in Kali, löslich in kalter concentrirter Schwefelsäure und daraus durch Wasser unverändert fällbar; wird durch Zinkstaub fast quantitativ zu Chrysen reducirt und giebt mit Phosphorchlorid bei 200° eine rothe Chlorverbindung. Es ist unlöslich in Aether, löslich in siedendem Benzol und in Alkohol, am leichtesten in Eisessig und in Phosphoroxychlorid. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure bildet es eine Sulphosäure, aus welcher jedoch durch Schmelzen mit Kali keine dem Alizarin ähnlichen Farbstoffe erhalten werden konnten. Rauchende Salpetersäure löst es unter Bildung einer Nitroverbindung. Beim Erwärmen färbt sie sich dunkler, schmilzt über 200° und sublimirt unter theilweiser Verkohlung. Zur Auffindung des Chrysens bietet das Chinon ein vorzügliches Mittel, indem die geringste Spur desselben beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure eine prachtvoll intensiv blaue Lösung vom Aussehen der Indigoschwefelsäure giebt, die sich bei Zutritt feuchter Luft unter Ausscheidung des Chinons allmälig wieder entfärbt. Da sich das Idrialin in heisser Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, so könnte man vermuthen, dass diese Reaction auch dem Chinon des Idrialins zukomme, was jedoch nicht der Fall ist. Der aus Idrialit mit Benzol ausziehbare Kohlenwasserstoff, welcher über 285° schmilzt, giebt mit Chromsäure ein schön rothes Chinon, das sich aber in Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe löst. Dieser hohe Schmelzpunkt, die Chinonverbindung, die Analyse des Idrialins von Dumas, sowie von Laurent und endlich die des nitrite d'idrialase von Laurent, $C_{22}H_{11}(NO_2)_3$, machen die Formel $C_{22}H_{14}$ für das Idrialin wahrscheinlich.

Die oben aufgestellte Formel des Chrysens wird bestätigt durch die Analyse der Chrysenpikrinsäure, $C_{18}H_{12} + C_6H_2(NO_2)_3OH$, welche für sich nicht zur Begründung der Formel ausreichen würde. Neben dem Chrysochinon entstehen aus dem Chrysen noch andere Oxydationsproducte, darunter eine von dem Chrysochinon ganz verschiedene Verbindung von chinonartigem Charakter und eine geringe Menge einer

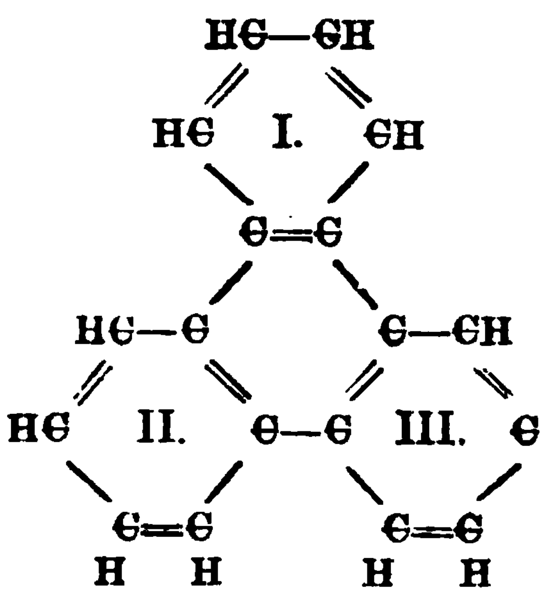
der Phtalsäure ähnlichen Säure. Wenn das Chrysen durch Aneinanderlagerung dreier Benzolringe gebildet wird, so könnte eine weitgehende Oxydation zur Mellithsäure führen, deren natürliches Vorkommen sich dann vielleicht durch eine ähnliche Oxydation erklären liesse (vergl. die untenstehenden Formeln). (*Ber. chem. Ges. III. 152.*)

Pyren, $C_{16}H_{10}$, ist der in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Antheil. Nach dem Abdestilliren des vom Chrysen abfiltrirten Lösungsmittels bleibt eine braune feste Masse zurück, die nur wenig ölige Beimengungen enthält und unterhalb 100° schmilzt. Durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol wurden Kohlenwasserstoffe ausgezogen, deren Schmelzpunkte zwischen 80 u. 160° lagen. Durch Krystallisiren oder fractionirtes Destilliren liess sich kein Körper von constantem Schmelzpunkte isoliren, dagegen gelang dies durch Darstellen der Pikrinsäureverbindung. Die schon einigemal aus Alkohol umkrystallisirten Kohlenwasserstoffe wurden in siedendem Alkohol gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge in Alkohol gelöster Pikrinsäure versetzt, wobei sich sofort eine rothe Krystallmasse ausschied, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurde, bis der Schmelzpunkt einer Probe ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffes constant war. Die Pikrinsäureverbindung wurde dann durch Ammoniak zerlegt und so ein bei 142° schmelzender Kohlenwasserstoff erhalten. Vf. nennt ihn *Pyren* und setzt so an Stelle des von Laurent ebenso genannten Gemenges von Kohlenwasserstoffen eine Substanz von bestimmten Eigenschaften. Das Pyren krystallisirt aus Alkohol in dem Anthracen sehr ähnlichen Blättchen, welchen häufig eine gelbliche Färbung hartnäckig anhaftet. Es löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff; es destillirt bei einer höheren Temperatur als das Anthracen. Sehr charakteristisch für dasselbe ist seine in rothen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung, welcher ausser dem entsprechenden Derivate des Naphtalins die einzige Verbindung eines Kohlenwasserstoffes mit Pikrinsäure ist, die sich sofort beim Zusammengiessen der bei gewöhnlicher Luft gesättigten alkoholischen Lösungen bildet. Die *Pyrenpikrinsäure*, $C_{16}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in langen rothen Nadeln, löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem Alkohol, ziemlich gut in Aether und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Benzol. Sie ist viel beständiger als die entsprechenden Verbindungen des Anthracens und Chrysens. Beim Kochen mit 90procentigem Alkohol wird sie nicht verändert; heisses Wasser dagegen zerlegt sie langsam in ihre Bestandtheile; Alkalien oder Ammoniak bewirken diese Zersetzung rasch. — Salpetersäure verwandelt das Pyren sehr leicht in Nitrosubstitutionsproducte; Salpetersäure von 1,2 Dichte, die mit 6 Vol. Wasser verdünnt ist, führt das Pyren leicht in Nitropyren über; concentrirte Säure giebt ausserdem höher nitrirte Producte. Die Bildung einer Säure bei Einwirkung von Salpetersäure konnte nicht nachgewiesen werden. Gegen Chromsäure ist das Pyren beständiger als Anthracen; seine Lösung in Eisessig wird beim Kochen mit Chromsäure nur sehr schwierig angegriffen; dagegen wird fein zerriebenes Pyren beim Erwärmen mit einer Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, die mit ihrem Vol. Wasser verdünnt ist, in *Pyrenchinon* verwandelt. Brom giebt mit trockenem Pyren *Dibrompyrendibromid*, mit dem in Schwefelkohlenstoff gelösten Pyren *Tribrompyren*. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 180—200° verwandelt sich das Pyren in $C_{16}H_{12}$ und $C_{16}H_{14}$, von denen jedoch noch unentschieden ist, ob sie Gemenge oder reine Verbindungen sind. Concentrirte Schwefelsäure liefert mit dem Pyren eine Sulphosäure.

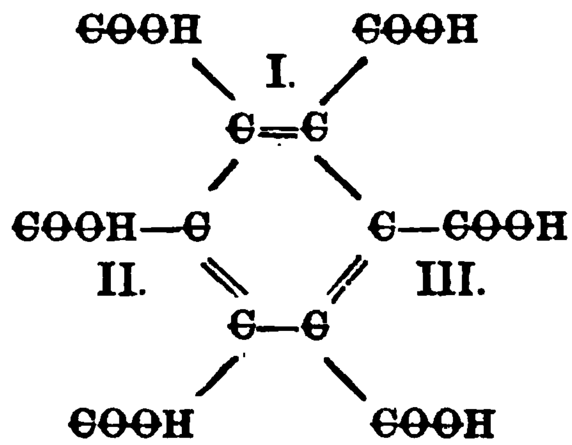
Von den genannten Abkömmlingen sind folgende rein erhalten worden: *Nitropyren*, $C_{16}H_9(NO_2)$, bildet eine in Alkohol und Aether wenig, in heissem Eisessig ziemlich und in Benzol leicht lösliche Verbindung, die je nach der Art des Lösungsmittels in gelben Nadeln oder dicken, säulenförmigen Krystallen erhalten wird. Sie zersetzt sich beim Erhitzen zum grössten Theile und nur eine kleine Menge sublimirt unverändert. — *Pyrenchinon* (Pyrochinon), $C_{16}H_8(O_2)''$, ist ein rothes in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff wenig, in Eisessig und Nitrobenzol ziemlich leicht lösliches Pulver, sublimirt unter Zersetzung in rothen Nadeln; aus Eisessig mit Wasser gefällt, besitzt es eine ziegelrothe Farbe, die beim Umkrystallisiren in Braunroth übergeht; sieht dem Chrysochinon sehr ähnlich, färbt sich aber mit kalter Schwefelsäure nicht blau, sondern braun. Durch Zinkstaub wird es zu Pyren reducirt, beim Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Kalilauge geht es mit rother Farbe in Lösung und scheidet sich aus derselben beim Stehen an der Luft wieder aus. — *Dibrompyrendibromid*, erhalten durch Sättigen von trockenem Pyren mit Bromdampf, bildet aus Nitrobenzol umkrystallisirt gelbgefärbte Nadeln von der Formel $C_{16}H_8Br_2,Br_2$. — *Tribrompyren*, $C_{16}H_7Br_3$, bildet sich beim Sättigen einer Lösung von Pyren in Schwefelkohlenstoff mit Brom. Löst sich fast nicht

in Alkohol und in Aether und krystallisirt aus Nitrobenzol in farblosen Nadeln. Beim Erhitzen zersetzt es sich zum grössten Theil; nur eine kleine Menge geht unverändert über.

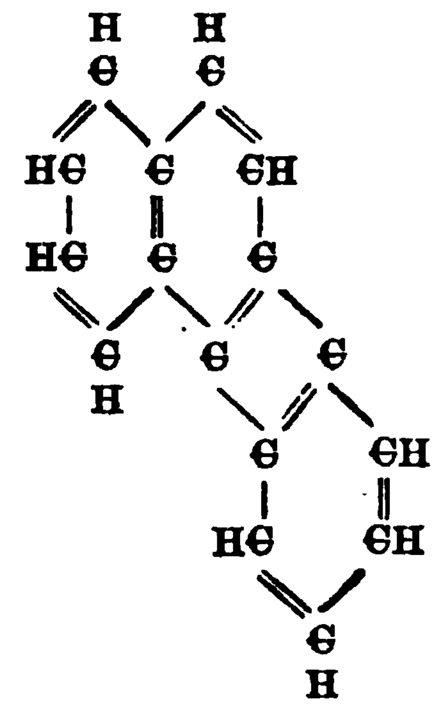
Das Verhalten des Pyrens gegen Oxydationsmittel spricht dafür, dass das Pyren dem Anthracen und Chrysen ähnlich constituirt sei. Da es beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure keine Säure liefert, so ist die Annahme von Seitenketten im Pyren unwahrscheinlich u. mit der nahe liegenden Ansicht, dass es Acetenylanthracen, $C_{14}H_9.C{\equiv}CH$, sei, unvereinbar. Aus seinen Eigenschaften ergiebt sich ferner, dass es von dem ihm isomeren Diacetenylphenyl von GLASER, $C_6H_5.C{\equiv}C{-}C{\equiv}C.C_6H_5$, verschieden ist. Vf. vermuthet aber, dass das Pyren als Phenylennaphtalin, $C_{10}H_6(C_6H_4)$, anzusehen sei (s. die 3. Formel). (*Ber. ch. Ges. III. 742*; *J. prkt. Ch.* [2] *II. 186*.)



Chrysen (aus den drei Benzolringen I. II. und III. unter H-Austritt entstanden.)



Mellithsäure.



Pyren.

Ueber die Wirkung des Alkohols auf den menschlichen Körper;

von

E. A. PARKES und C. C. WOLLOWICZ.

Die Untersuchung wurde an einem 28 Jahre alten völlig gesunden, intelligenten Manne angestellt; derselbe war wohl gebildet, hatte gut entwickelte kräftige Muskeln, eine reine elastische Haut. Sie erstreckte sich über 26 Tage, während welcher seine Kost genau dieselbe war und auch die Zeiten der Nahrungsaufnahme eingehalten wurden. In den ersten 10 Tagen (1. Periode) genoss er ausserdem blos Wasser (als Kaffee, Thee, Wasser), in den nächsten 6 Tagen (2 Per.) absoluten Alkohol in getheilten Mengen, und zwar den 1. Tag 1 Maassunze (28,4 C.-C.), den 2. Tag 2, den 3. Tag 4, den 4. Tag 6, den 5. u. 6. Tag 8 Unzen täglich. Dann folgten 6 Tage (3. Per.), an denen wieder blos Wasser getrunken wurde, darauf 3 Tage (4. Per.), an welchen der Mann täglich eine halbe Flasche guten Brandy (12 Unzen = 341 C.-C., mit 48 p. c. Alkohol) trank, und zuletzt 3 Tage (5. Per.), an denen blos Wasser genommen wurde. Vor dem Beginn der Versuche pflegte der Mann täglich 1—2 Pinten Bier zu trinken. Die Nahrung bestand täglich aus 16 Unzen Avoirdupois Brod mit 60,99 Grains Stickstoff, 12 Unz. Rindfleisch (173 Grains N), 2 Unz. Fett, 1 Unz. Butter, 3 Unz. Zucker, 6 Unz. Milch (16,5 Grains N), 16 Unz. Kartoffeln (16 Grains N) u. $^1/_{16}$ Unz. Salz; sie enthielt zusammen 266,49 Grains = 17,27 Grm. Stickstoff. Der Stickstoff des Fleisches wurde blos einmal bestimmt und wurde nahezu wie früher *(C.-Bl. 1868. 103)* gefunden; das Brod wurde diesmal nicht analysirt, da es aber aus derselben Menge Mehl, Wasser und Hefe bereitet wurde, wie früher, so ist seine Zusammensetzung sehr constant.

In der *Sehschärfe* und der *Muskelkraft* ergab sich während des Alkoholgenusses kein Unterschied. — Die *Körpertemperatur* wurde täglich 8 mal in der Achselhöhle (im Bette) und 3 mal im Rectum gemessen. Sie war während des Alkoholgenusses im Durchschnitte aller Messungen in der Achselhöhle 0,2—0,3° F, im Rectum bis 0,4° höher; doch hatte der Mann am 12. u. 13. Tag einen leichten Katarrh mit Fiebersteigerung (Mittel der Temperatur in der Achselhöhle 98,6 u. 99,1°, höchste Temperatur an beiden Tagen 100 u. 100,4° F). Diese Resultate widersprechen den zahlreichen Erfahrungen, nach welchen die Temperatur nach Alkoholgenuss sinkt; dies erklärt sich vielleicht daraus, dass der genossene Alkohol niemals Betrunkenheit bewirkte, und dass der Mann ein widerstands-

fähiges Individuum war und gut genährt wurde. Uebrigens hatte der Mann in dem der Alkoholperiode folgenden Abschnitte am 16. Tage wieder einen leichten Fieberanfall mit 98,8 mittlerer und 100,7° F höchster Temperatur. Das Ansteigen der Eigenwärme lässt sich nicht von der Verbrennungswärme des Alkohols ableiten; wahrscheinlicher rührt sie von der Beschleunigung der Circulation (und am 12. u. 13. Tage vom Fieber) her. — Der *Puls* wurde täglich 3mal gezählt. Er war während des Alkoholgenusses frequenter, und diese Wirkung hielt auch noch über diese Zeit an; ferner war er auch voller. Die Wirkung des Alkohols auf die kleinen Gefässe der Haut war deutlich ersichtlich; Gesicht, Ohren und Hals waren roth, an den Tagen, an denen die grossen Mengen Alkohol genommen wurden, das Gesicht leicht geschwollen. Die Haut des Gesichts und Stammes kam dem Manne selbst heiss vor; Kopf voll und schwer. Die sphygmographische Gestalt des Pulses änderte sich schon bei 1 Unze. Die systolische Welle steigt steiler und höher an, die Spitze ist weniger abgerundet, der diastolische Collaps geschieht schneller, woraus folgt, dass auch die einzelnen Herzcontractionen schneller und kräftiger erfolgen. Das Herz verrichtet also eine grössere Arbeit in derselben Zeit und das Blut bewegt sich schneller als gewöhnlich in den Capillaren. Diese Wirkung des Alkohols hält längere Zeit (einige Tage) an, dann macht sich eine Schwächung der Herzthätigkeit bemerklich.

Die folgende Tabelle enthält die aus der Untersuchung des *Stoffwechsels* hervorgegangenen Zahlen.

Tag	Getrunken Wasser C.-C.	Getrunken Alkohol C.-C.	Harn C.-C.	Harnstoff Grm.	Stickstoff a Grm.	Stickstoff b Grm.	Phosphorsäure Grm.	Chlor Grm.	Freie Säure Grm.	Koth Grm.	Körpergewicht Kgmm.
1.			1726	37,00	17,27	17,15	2,554	10,507	2,219		60,68
2.			1197	33,96	15,85	16,14	2,239	5,524	1,313		60,80
3.			1290	33,08	15,44	16,30	2,161	7,342	—		60,80
4.	1363	—	1220	38,04	17,75	17,75	1,891	7,648	1,977		60,10
5.			950	33,54	15,65	16,53	1,876	4,584	2,483		61,59
6.			1167	35,10	16,38	16,07	2,020	6,152	—		61,72
7.			1205	30,98	14,46	13,77	1,711	7,265	2,173		61,77
8.			1000	32,99	15,40	14,56	2,000	6,603	1,778		61,81
Mittel			1219	34,34	16,02	16,03	2,056	6,915	1,974	136,6	
9.	1334	28,4	1300	35,94	16,77	16,61	2,184	7,776	2,174		61,81
10.	1306	56,8	1550	36,76	17,15	17,39	2,821	7,126	2,592		61,81
11.	1263,8	85,2	1440	32,13	14,99	15,03	2,117	7,082	2,485		61,70
12.	1214	170,4	1060	38,66	18,05	20,30	2,400	7,826	2,345		61,81
13.	1164	227,2	1800	34,05	15,89	15,59	1,870	7,508	2,116		61,81
14.	1164		1020	34,13	15,93	15,72	1,990	8,780	2,292		61,81
Mittel			1361	35,28	16,46	16,77	2,228	7,586	2,342	107,9	
15.			980	35,46	16,44	16,70	2,107	6,608	2,930		61,81
16.			1600	40,35	18,83	18,17	2,560	9,656	1,633		61,81
17.	1363	—	1400	37,07	17,30	17,89	2,716	10,437	1,902		61,59
18.			1660	35,00	16,33	17,09	2,407	9,267	2,035		61,48
19.			1180	37,77	17,64	17,69	2,690	8,796	2,840		61,59
20.			1110	31,22	14,57	14,19	1,953	6,698	1,909		61,59
Mittel			1321	36,15	16,85	16,95	2,405	8,577	2,208	86,34	
21.			1610	34,36	16,03	16,00	2,592	8,773	2,525		61,59
22.	1164	341	1270	35,71	16,67	17,14	2,413	10,363	2,656		61,59
23.			1260	34,34	16,03	16,11	1,890	10,735	2,171		61,81
Mittel			1380	34,80	16,24	16,42	2,298	9,943	2,451	166,0	
24.			1100	34,68	18,18	16,17	2,233	7,712	2,307		61,81
25.	1363	—	1330	32,25	15,00	15,11	2,367	9,206	1,391		61,81
26.			1580	36,78	17,17	17,05	2,607	11,218	2,520		61,81
Mittel			1337	34,57	16,12	16,11	2,405	9,378	2,073	96,8	

Die Zeitabschnitte sind 24stündige, früh 8 Uhr beginnende Perioden. — Vff. berechnen, dass der Mann einschliesslich des in der sog. festen Nahrung enthaltenen Wassers täglich im Ganzen ungefähr $72^1/_2$ Maassunzen = 2059 C.-C. Flüssigkeit zu sich nahm. — Der *Harnstoff* wurde nach dem Ausfällen des Chlors nach Liebig bestimmt, und darnach der Stickstoff (a) berechnet; zur Controle wurde der Stickstoffgehalt des Harns (b) noch durch Glühen mit Natronkalk und Titriren ermittelt. Vff. glauben, dass man durch Titriren mit Quecksilberlösung durchschnittlich weniger Stickstoff im Harne findet, als durch Glühen mit Natronkalk, womit auch die von Voit *(Ztschr. Biol. II. 470)* aufgeführten Zahlen übereinstimmen. Der Grund dieses Unterschiedes liegt entweder darin dass

durch die Quecksilberlösung auch Substanzen gefällt werden, die weniger Stickstoff enthalten als der Harnstoff, oder, und zwar hauptsächlich, in den Methoden. Bei der Liebig'schen Methode ist die Endreaction oft schwer sicher zu bestimmen, der Fehler liegt auf der Plusseite und kann 2—3 p. c. betragen; beim Glühen mit Natronkalk ist es hingegen manchmal schwer, die letzten Spuren Ammoniak zu erhalten und der Fehler liegt hier auf der Minusseite. — Die *Phosphorsäure* wurde mit salpetersaurem Uran, das *Chlor* mit salpetersaurem Silber bestimmt; die *freie Säure*, mit Alkali bestimmt, wurde auf Oxalsäure berechnet. — Das Körpergewicht wurde früh 8 Uhr nach dem Entleeren der Blase und vor dem Frühstücke ermittelt. — Der *Koth* wurde täglich gewogen; er war, mit Ausnahme der zwei ersten Tage, wo er etwas dünner war, normal. Der Stickstoffgehalt desselben wurde nur zweimal bestimmt, am 5. u. 12. Tage, und betrug 1,639 und 2,087 Grm.

Aus den Beobachtungen werden folgende Schlüsse gezogen. Da in der Alkoholperiode die *Harnmenge* um 142 C.-C. zunahm, während 124 C.-C. Wasser weniger getrunken wurde und dasselbe Resultat in der Brandyperiode in geringerem Grade wiederkehrt, so unterliegt es keinem Zweifel, dass der Alkohol die Harnausscheidung steigert; aber es fragt sich, ob diese Wirkung eine Folge der erhöhten Herzthätigkeit ist oder ob der Alkohol diuretisch wirkt; ferner ist fraglich, ob der Körper mehr Wasser abgiebt oder ob weniger Wasser durch Haut und Lungen entweicht. Der Körpergewichtsverlust könnte im Ganzen täglich 1 Unze betragen haben; da aber in der Alkoholperiode täglich gegen früher 1 Unze Koth weniger ausgeschieden wurde, so compensirt sich das Gewicht. Auch mag die Wage das Gewicht nur bis auf 1 Unze genau angegeben haben. — Es wurden täglich 17,27 Grm. *Stickstoff* (oder etwas mehr) eingenommen, mit dem Harne aber 16—16,5 Grm., mit dem Kothe 1,6—2 Grm. ausgeschieden, woraus folgt, dass kein Stickstoff den Körper durch Haut oder Lungen verlässt. Der Einfluss des Alkohols auf die Stickstoffausscheidung erwies sich nur als gering. In der 1. Alkoholperiode nahm die Stickstoffausscheidung gegen die vorhergehende Periode etwas zu, was aber Vff. zum Theil wenigstens dem am 12. u. 13. Tage vorhandenen geringen Fieber zuschreiben. Am 12. Tage bei kaltem Wetter hatte der Mann Frösteln mit geringer Temperatursteigerung, Kreuzschmerzen und nieste öfters; die Harnmenge sank bedeutend und der Harn zeigte eine Urattrübung. Weil die Harnstoff- und Stickstoffzahlen auffällig waren, wurden beide Bestimmungen 3 mal mit demselben Resultate wiederholt. Am nächsten Tage war das Befinden besser, obwohl die Temperatur Vormittags noch hoch war, es wurde sehr viel Harn entleert, aber Harnstoff und Stickstoff waren unter dem Mittel. Lässt man den (12.) Fiebertag aus der Rechnung weg, so ergiebt sich als Mittel des Stickstoffs an den übrigen 5 Tagen 16,07 Grm., also fast genau so viel (16,02) wie in der vorhergehenden Periode. In dem der Alkoholperiode folgenden Abschnitte stieg die Stickstoffausscheidung wieder, besonders aber am 16. Tage, wo ebenfalls ein Fieberanfall stattfand, blieb die folgenden 3 Tage noch hoch und fiel am folgenden (20.) Tage weit unter das Mittel. Während der Brandyperiode fuhr er fort zu fallen und in der letzten Wasserperiode betrug er nahezu soviel als in der ersten. Hat der Alkohol überhaupt einen Einfluss auf die Stickstoffausscheidung, so bewirkt er eine Vermehrung, und diese könnte herrühren von der verstärkten Herzthätigkeit und der gesteigerten Harnausscheidung, durch welche die Harnstoffentleerung erhöht wird. Die Annahme, dass der Alkohol den Umsatz der stickstoffhaltigen Körperbestandtheile beschränke, ist also nicht richtig. — Auf die Ausscheidung der *Phosphorsäure* und des *Chlors* scheint der Alkohol so gut wie gar keinen Einfluss auszuüben. Dagegen scheint er die *freie Säure* im Harne zu vermehren, wenn die beobachteten Zahlen ausserhalb der normalen Schwankungen liegen; auffällig ist dabei aber, dass an den beiden letzten (13. u. 14.) Tagen der Alkoholperiode, wo die grösste Alkoholmenge genossen wurde, die Menge der freien Säure so niedrig ist. — Auf die Menge des *Kothes* und auf seinen Stickstoffgehalt scheint der Alkohol auch keinen Einfluss zu haben.

Vff. haben auch einige Beobachtungen über die *Ausscheidung des Alkohols* angestellt. Die betreffende Excrete wurde mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure auf einen Gehalt von Alkohol geprüft. Zur Untersuchung der Ausscheidung durch die *Lungen* athmete der Mann entweder direct in die Chromsäuremischung oder in ein in einer Kältemischung stehendes Rohr. Während der ersten (Wasser-) Periode war so kein Alkohol in der ausgeathmeten Luft nachweisbar, ebenso wenig am ersten Alkoholtage, dagegen in den 5 folgenden. In der sich nun anschliessenden Wasserperiode wurde kein Alkohol mehr ausgeathmet, aber wieder an den Brandytagen. Um die Ausscheidung durch die *Haut* zu untersuchen, wurde der Arm des Mannes mittels Kautschuck in ein Glasgefäss eingeschlossen und der so gesammelte Schweiss auf Alkohol untersucht; Beobachtungen wurden

angestellt am 11., 14. u. 23. Tage und zwar mit positivem Resultate. Um den *Harn* zu untersuchen, wurden zunächst von 250 C.-C. bei gelinder Hitze 150 C.-C. abdestillirt und von 50 C.-C. Destillat 15. Am 3. Tage, aber auch am 9. u. 10. konnte im ersten Destillate kein Alkohol nachgewiesen werden, dagegen im 2. Destillate vom 10. Tg. Bis zum 14. Tage war die Reaction unzweifelhaft, am 15.—20., während der 2. Wasserperiode, nur sehr schwach und kaum erkennbar, dagegen während der 3 Brandytage wieder sehr stark. Am 1. Brandytage bestimmten Vff. den Alkoholgehalt des Harns nach Dupré (Verwandlung des Alkohols durch Chromalaun in Essigsäure und Titriren derselben) zu 0,1763 Grm. Der *Koth* vom 11.—14. Tag wurde in der Weise untersucht, dass man ihn 7—8 Tage in bedeckten Gefässen mit destillirtem Wasser stehen liess, dann das Wasser abgoss und von 250 C.-C. 30 abdestillirte; die Reaction trat sicher ein, war aber nicht stark.

Aus der Zusammenfassung der Resultate, mit welcher die Abhandlung schliesst, lässt sich noch Folgendes hervorheben. Der Alkohol schien, als 1—2 Maassunzen tagüber getrunken wurden, den Appetit zu erhöhen; 4 Maassunzen verminderten ihn sehr und noch grössere Mengen vernichteten ihn ganz. Am letzten Alkoholtage brauchte der Mann $^3/_4$ Stunden, um 8 Unzen Brod zu essen und konnte diese kleine Menge kaum bewältigen. Hätte der Mann seiner Neigung folgen wollen, so würde er überhaupt sehr wenig gegessen haben. — Nimmt man an, dass die Herzcontractionen während des Alkoholgenusses blos ebenso kräftig waren, als während der Wasserperiode (in der That waren sie kräftiger), so ergiebt sich aus den Pulszahlen, dass das Herz in der Alkoholperiode im Mittel 13 p. c., in den letzten 2 Alkoholtagen allein $^1/_5$ mehr Arbeit verrichtete: schlägt man die tägliche Herzarbeit zu 122 Fuss-Tons*) an, der niedrigsten Schätzung, so verrichtete das Herz während der Alkoholperiode täglich 15,8 Fuss-Tons, an einem der beiden letzten Tagen 24 Fuss-Tons Arbeit mehr. Nach der Alkoholperiode ergab die Pulscurve eine Schwächung des Herzens. Ein übermässiger Genuss von Alkohol muss also das Herz krank machen. Die Verdauung und die Umsetzung der Nahrung wird durch den Alkohol nicht verändert, wiewohl der Appetit verringert wird; es tritt weder eine Ersparung noch ein Mehrverbrauch von [stickstoffhaltiger] Körpersubstanz ein. Auch die Wärmeproduction und die Wärmeregulirung wurde, auch während des Fiebers, nicht gestört. Die Wirkungen des Alkohols erstrecken sich nur auf das Nervensystem. Den Körper zu grösserer Arbeit bei gleicher Nahrung zu befähigen, ist der Alkohol nicht im Stande; er regt nur an, wie der Sporn das Pferd, ohne zugleich die Mittel zu erhöhter Arbeit zu liefern. (*Proc. roy. Soc. XVIII. 362.*)

Ueber die verschiedene Vertretbarkeit des Radicalwasserstoffes in den isomeren Buttersäuren u. über die Haloidhydrine des Propylenglykols;

von

Prof. Dr. W. Morkownikoff.

(Schluss.)

Wenn man die Regelmässigkeit, welcher die Zertheilung der einzelnen Gruppen der Elemente unterliegt, bei der sogenannten directen Verbindung der unterchlorigen Säure mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen suchen wollte, so müsste man zu der Ueberzeugung kommen, dass die jetzt bekannten Thatsachen keine bestimmte Antwort darauf geben können. Bekannt sind die Verbindungen des Aethylens, des Propylens, des Butylens u. des Amylens mit *unterchloriger Säure*. Die erste Verbindung kann keine Antwort darauf geben wegen der symmetrischen Structur des Aethylens. Die Verbindungen des Propylens u. Butylens aber führen zu ganz widersprechenden Schlüssen, denn die Formeln

$$\begin{matrix}\Theta H_2Cl \\ \Theta H\Theta H \\ \Theta H_3\end{matrix} \text{ u. } Cl\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta H_3 \\ \Theta H_3 \\ \Theta H_2\Theta H\end{matrix}\right.$$

zeigen, dass das mehr elektronegative Hydroxyl sich in der Propylenverbindung

*) 1 Ton hat 20 Cwts., 1 Cwt. 112 Pounds, 1 P. = 453,592 Grm.; 1' = 0,30479 Mtr.; 1 foot-ton somit = 309,681 Kgrm.-Mtr.

mit dem weniger hydrogenisirten Kohlenstoffatome verbindet, umgekehrt aber bei der Bildung des Butylenchlorhydrins an der Seite des mehr hydrogenisirten Kohlenstoffes seinen Platz einnimmt. Wegen der ungenügenden Zahl von Beobachtungen über andere Kohlenwasserstoffe ist es unmöglich, eine gewisse Gesetzmässigkeit der Art dieser Verbindungen mit unterchloriger Säure festzustellen. Dagegen lässt sich für die *Haloidwasserstoffsäuren* eine solche Regelmässigkeit nachweisen. Der Vf. stellt folgendes Gesetz auf: „Wenn ein unsymmetrisch constituirter Kohlenwasserstoff sich mit einer Haloidwasserstoffsäure verbindet, so addirt sich das Haloid an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom, d. h. zu dem Kohlenstoffe, welcher sich mehr unter dem Einflusse anderer Kohlenstoffe befindet;“ z. B. beim Propylen:

$$\Theta H_2\Theta H\Theta H_3 + HJ = \Theta H_3\Theta HJ\Theta H_3,$$

und ebenso bei den beiden Butylenen und den beiden Amylenen:

$$\Theta\{\Theta H_3\Theta H_3\Theta H_2 + HJ = J\Theta\{\Theta H_3\Theta H_3\Theta H_3$$

Butylen — Tertiäres Pseudobutyljodür

$$\Theta H_2\Theta H\Theta_2H_5 + HJ = \Theta H_3\Theta HJ\Theta_2H_5$$

Butylen — Butylenjodhydrat v. DE LUYNES

$$\Theta H_2\Theta H\Theta H\{\Theta H_3\Theta H_3 + HCl = \Theta H_3\Theta HCl\Theta H\{\Theta H_3\Theta H_3$$

β-Amylen — β-Amylenchlorhydrat

$$\Theta H_2\Theta HCH_2\Theta_2H_5 + HJ = \Theta H_3\Theta HJ\Theta H_2\Theta_2H_5$$

α-Amylen — α-Amylenhydrat.

Nach dem allgemeinen Gesetze der Einflüsse der Haloide, auf welches der Vf. schon früher (*Ann. Chem. Pharm. CXLVI. 344*) hingewiesen hat, kann man erwarten, dass sich bei der Addition der Brom-, Jod- und Chlorwasserstoffsäuren zu dem Vinylchlorür, dem gechlorten Propylen und anderen Analogen, das Haloid immer zu dem Kohlenstoffatome addiren wird, welches schon mit einem Haloide verbunden ist.“ Dieses Gesetz ist in neuerer Zeit wirklich durch einige Thatsachen unterstützt. REBOUL hat gefunden, dass das Product der Verbindung des Vinylbromürs mit dem Bromwasserstoffe nicht mit dem Aethylenbromide, sondern mit dem gebromten Aethylbromide identisch ist; die Addition muss also vorgegangen sein nach

$$\Theta H_2\Theta HBr + HBr = \Theta H_3\Theta HBr_2$$

Vinylbromür — gebromtes Aethylbromid.

Dies wird auch durch eine Untersuchung von PFAUNDLER unterstützt, welcher aus dem Producte einer Verbindung des Vinylbromürs mit Jodwasserstoffsäure einen gebromten Alkohol darzustellen suchte, aber bei der Reaction mit essigsaurem Silberoxyd Aldehyd erhielt, was nur dann möglich ist, wenn die Verbindung eine Formel

$$\Theta H_3\Theta HBrJ + 2\,\Theta_2H_3\Theta_2Ag = \Theta H_3\Theta H\Theta + (\Theta_2H_3\Theta)_2\Theta + AgBr + AgJ$$

Aldehyd

(REBOUL, *C. r. 1867;* PFAUNDLER, *C.-Bl. 1865. 1104*) besitzt.

Ferner finden wir in einer Arbeit von OPPENHEIM (*C.-Bl. 1867. 1049*) ein ähnlichen Fall. In der Absicht, einen gechlorten Propylalkohol zu erhalten, hat OPPENHEIM das Product der Verbindung gechlorten Propylens mit Jodwasserstoff auf benzoësaures Silberoxyd einwirken lassen. Aus dem dabei gebildeten Isomeren des benzoësauren Propylenoxyds entstand bei der Zersetzung mit Aetzkali Aceton. Die Reaction zeigt, dass die mit dem Chlorjodpropylen isomere Verbindung Θ_3H_6ClJ nach der folgenden Gleichung gebildet wurde:

$$\Theta H_2\Theta Cl\Theta H_3 + HJ = \Theta H_3\Theta ClJ\Theta H_3$$

gechlortes Propylen — neue Verbindung.

Die Isomerie der Verbindung, welche durch die Vereinigung des Acetylens mit 2 Mol. des Jodwasserstoffes entsteht, mit dem Aethylenjodid, zeigt, dass auch in diesem Falle die Addition einer Haloidwasserstoffsäure demselben Gesetze unterliege:

$$\Theta H\Theta H + 2\,HJ = \Theta H_2\Theta HJ + HJ = \Theta H_3\Theta HJ_2$$

Acetylen — Vinyljodür — gejodetes Aethyljodid.

Darauf gestützt kann man für die entsprechende Allylverbindung die folgende Strukturformel annehmen:

$$\Theta H_2\Theta\Theta H_2 + 2\,HJ = \Theta H_2\Theta J\Theta H_3 + HJ = \Theta H_3\Theta J_2\Theta H_3$$

Allylen — isomer mit dem Allyljodür (SEMENOFF) — isomer mit dem Propylenjodid (SEMENOFF).

Aus dem oben Angeführten ersieht man, dass in gewissen Fällen dieselben Elementaratome, welche aus einem Mol. ausgeschieden werden, nur nach einer anderen Ordnung wieder aufgenommen werden können und wir haben also die Möglichkeit, ohne die elementare Zusammensetzung der Mol. zu verändern, nur durch zwei entgegengesetzte aufeinanderfolgende Reactionen die chemische Structur des Körpers zu verändern. Das kann wahrscheinlich in nächster Zeit auch für die Erklärung einer sehr wichtigen chemischen Erscheinung, die unter dem Namen der Molecularumlagerung der Atome bekannt ist, dienen.

Um dem Einwurfe zuvorzukommen, dass die angeführten Formeln des Vinylchlorürs und einiger anderer ungesättigter Verbindungen willkürlich seien, bemerkt der Vf., dass alle diese Formeln und Folgerungen aus den Thatsachen abgeleitet sind, welche er in seiner Schrift: „Materialien zu der Frage über die gegenseitigen Einflüsse der Atome in chemischen Verbindungen“ ausführlich besprochen hat. Er beabsichtigt bald auch die Frage über die Gesetze der

Bildung der ungesättigten Verbindungen zu berühren. Die Thatsachen lehren, dass die dabei ausgeschiedenen Elementaratome immer von zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen abgerissen wurden, mit welchen sie in einem gesättigten Molekül verbunden waren.

(*Ann. Chem. Pharm. CLIII. 228.*)

Ueber die Bestimmung des Gehalts der Manganerze an Hyperoxyd,

von

JOHN PATTINSON.

Die Resultate, welche verschiedene Analytiker bei der Prüfung derselben Braunsteinsorten erhalten, weichen, wie bekannt, oft sehr von einander ab. TESCHEMACHER u. SMITH geben als Ursache dieser Abweichungen den Gehalt der betreffenden Braunsteine an Magneteisen an. Dieses soll durch einen Theil des vorhandenen Hyperoxydes vollständig oxydirt werden, wenn man zum Probiren die sogenannte Eisenmethode anwendet, wogegen dies nicht der Fall sein soll, wenn die Will-Fresenius'sche oder sogenannte Oxalsäuremethode zur Anwendung kommt, d. h. jenes Verfahren soll nur die verwerthbare Menge des im Braunstein enthaltenen Hyperoxydes, die letztere dagegen den absoluten Gehalt an Hyperoxyd angeben. Der Vf. bemerkt dazu, dass für manche Fälle diese Erklärung wohl die richtige sein könne, sicherlich aber der angegebene Grund nicht der einzige sei, weshalb die Oxalsäuremethode bei manchen Braunsteinsorten höhere Resultate giebt, als das Eisenverfahren. Er selbst hat bei der Untersuchung verschiedener Manganerze mit beträchtlichen Mengen von magnetischem Eisenoxyd doch niemals eine Sorte gefunden, deren magnetisches Eisenoxyd bei Anwendung der Oxalsäureprobe nicht vollständig auf Kosten des Hyperoxydgehaltes oxydirt wäre. Es ist bei der Anwendung der Oxalsäureprobe zuvörderst zu unterscheiden, ob das Eisenoxydul im löslichen oder unlöslichen Zustande vorhanden ist. Im ersteren Falle wird es durch den Sauerstoff des Hyperoxydes vollständig oxydirt und die Probe ergiebt einen relativ geringeren Hyperoxydgehalt. Dies wird durch einen Versuch bestätigt. Wenn dagegen das im Braunstein enthaltene Eisenoxydul im unlöslichen Zustande, also z. B. als magnetisches Eisenoxyd vorhanden ist, so wird dasselbe nur in dem Maasse höher oxydirt, als es sich auflöst. Möglicherweise giebt es magnetisches Eisenoxyd enthaltende Braunsteine, welche das Hyperoxyd in einem Zustande enthalten, in dem es von der Oxalsäure so leicht zersetzt wird, dass es vollständig zersetzt werden kann, bevor vom magnetischen Oxyd etwas aufgelöst ist. Dass dieser Fall möglich ist, hat der Vf. ebenfalls durch einen Versuch bewiesen, indem er einen Braunstein erst für sich und dann nach Zusatz von fein gepulvertem Magneteisenstein probirte und beide Male das gleiche Resultat erhielt. In solchen Fällen würde die Probe den absoluten Hyperoxydgehalt des Braunsteins angeben. Wenn hiernach nicht in Abrede gestellt werden kann, dass es Braunsteinsorten giebt, bei denen das Will-Fresenius'sche Verfahren den absoluten Hyperoxydgehalt angiebt, so hat Verf. einen solchen Braunstein doch niemals angetroffen. In allen von ihm untersuchten Erzen, welche magnetisches Oxyd enthielten, war dasselbe so innig durch die ganze Masse vertheilt und das Hyperoxyd überdies in einem so schwierig zu zersetzenden Zustande vorhanden, dass das magnetische Eisenoxyd schon vor der erfolgten Zersetzung des Manganhyperoxydes oder doch gleichzeitig mit derselben vollständig aufgelöst wurde. Dies konnte mit Kaliumeisencyanür nachgewiesen werden, da man in keinem Falle in den resultirenden Lösungen noch eine Spur von Eisenoxydulsalz vorfand. Demzufolge wurde in allen von dem Verf. untersuchten Braunsteinen ein Theil des Hyperoxydes zur Oxydation des Magneteisensteines verbraucht und die Will-Fresenius'sche Probe giebt in diesen Fällen den absoluten Hyperoxydgehalt der Manganerze ebenso wenig an, wie die Eisenprobe.

Nach des Vf.'s Ansicht lassen sich diese, mit den verschiedenen Probirmethoden erhaltenen abweichenden Resultate viel wahrscheinlicher durch die grosse Schwierigkeit erklären, womit die vollständige Zersetzung dieser harten, magnetisches Eisenoxyd enthaltenden Braunsteine im Will-Fresenius'schen Apparate verbunden ist. Um deren Zersetzung zu bewerkstelligen, ist es erforderlich, eine bedeutende Menge Schwefelsäure zuzusetzen und längere Zeit hindurch äussere Hitze anzuwenden. Während dieses länger fortgesetzten Erhitzens entweicht mit der Kohlensäure wahr-

scheinlich auch Wasserdampf und der Gehalt des geprüften Erzes an Hyperoxyd fällt daher höher aus, als er in Wirklichkeit ist. Welche Erklärungsweise indessen auch die richtige sein mag, so führen doch beide zu demselben Schlusse, dass die Will-Fresenius'sche Probirmethode bei derartigen *harten* Braunsteinsorten ungenaue Resultate giebt und für solche Erze aufgegeben werden muss. Für weiche, leicht zersetzbare Manganerze hingegen sind die mit dieser Probirmethode erhaltenen Zahlen sehr genau; da aber jetzt mehrere von den anderen Sorten in grösseren Mengen auf den Markt kommen, so ist ein Verfahren nöthig, mittels dessen man im Stande ist, den Hyperoxydgehalt aller Klassen von Manganerzen genau zu bestimmen, und als solches beschreibt der Vf. eine Abänderung des Eisenverfahrens, welche allen Anforderungen genügt. Schon E. Scherer u. G. Rumpf haben gezeigt, dass man mit der Eisenmethode richtige Resultate erhalten kann; indessen liegt eine Fehlerquelle in dem Umstande, dass zuweilen Antheile des fein zerriebenen Braunsteines an die Oberfläche der Mischung (Clavierdraht, Salzsäure und gepulverter Braunstein) gerissen werden und hier Chlor entwickeln, welches entweicht, ohne mit dem in Lösung vorhandenen Chlorüre in Berührung zu kommen. Die von dem Verf. vorgeschlagene Modification des Verfahrens vermeidet diese Fehlerquelle. Die Prüfung wird folgendermaassen ausgeführt. In einem Kolben von 20 Unzen Inhalt übergiesst man 30 Gran reinen Eisendrahtes mit 3 Unzen verdünnter Schwefelsäure (aus 3 Wasser und 1 Vitriolöl bereitet), den Kolben verschliesst man mit einem Korkstopfen, durch den ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr geht und erhitzt ihn über einer Gasflamme, bis sich das Eisen aufgelöst hat. Das aufgesetzte gebogene Rohr taucht mit seinem freien Ende in ein kleines Wasser enthaltendes Gefäss. Nach vollständiger Lösung des Eisens bringt man 30 Gran von der fein gepulverten und getrockneten Braunsteinprobe in den Kolben, setzt den Kork wieder auf, erhitzt den Inhalt über einer Gasflamme vorsichtig zum ruhigen Kochen und unterhält diese Temperatur, bis man sieht, dass sich der schwarze Theil des Pulvers ganz aufgelöst hat. Hierauf lässt man das Wasser aus dem kleinen Gefässe durch das gebogene Rohr in den grossen Kolben hinübertreten, spült jenes Gefäss sowie das Glasrohr und den Kork mit destillirtem Wasser gut ab und bringt den Kolbeninhalt durch Zusatz von mehr Wasser auf das Vol. von 8—10 Unzen. Dann wird die Menge des unoxydirten (als Oxydul) in der Lösung zurückgebliebenen Eisens mittels einer Normallösung von zweifach chromsaurem Kali bestimmt. Dieses Eisen, von der Gesammtmenge des angewandten Eisens abgezogen, giebt den Betrag des durch das Manganhyperoxyd in Oxyd verwandelten Eisens, woraus sich der Hyperoxydgehalt des geprüften Braunsteines berechnen lässt.

Um die Genauigkeit dieser Methode zu bestimmen, wurden mehrere Proben von weichem und leicht zu zersetzendem Braunstein, der frei von magnetischem Eisenoxyd war, nach der Methode von Will und Fresenius, sowie nach der eben beschriebenen probirt. Man erhielt 63,36 und 63,43, 82,34 u. 82,43, 74,00 u. 73,98, 63,32 u. 63,25 p. c. Manganhyperoxyd. Ferner ergab sich die Brauchbarkeit des Verfahrens aus den Resultaten, welche man bei der Prüfung von 85 Braunsteinsorten erhielt. Die Proben wurden immer doppelt ausgeführt. 22 derselben stimmten genau überein und die übrigen ergaben meistentheils eine Differenz von nur 0,1 oder höchstens 0,2 p. c.

Der Unterschied des hier vorgeschlagenen Verfahrens von dem üblichen besteht hiernach nur in der Anwendung von Schwefelsäure an Stelle von Salzsäure. Der Vf. hat sich übrigens überzeugt, dass in diesem Falle der Kohlensäurestrom wegbleiben kann, weil die Lösung des Eisens in Schwefelsäure durch Berührung mit atmosphärischer Luft innerhalb der zur Ausführung einer Probe erforderlichen Zeit nicht merklich oxydirt wird. Eine Braunsteinsorte wurde probirt und durch Anwendung eines Kohlensäurestromes jede Berührung mit der Luft sorgfältig vermieden. Man erhielt 63,98 p. c.; eine andere Probe desselben Braunsteins wurde der Eisenlösung zugesetzt, nachdem dieselbe an der Luft erkaltet und in Berührung mit derselben eine Stunde lang gestanden hatte; sie ergab ebenfalls 63,98 p. c.; eine dritte Probe ergab nach mehrstündigem Stehen an der Luft 63,96 p. c. Von einem anderen Braunsteine wurden ebenfalls drei Proben gemacht; die erste unter Anwendung des Kohlensäurestromes, die zweite nach sechsstündigem, die dritte nach 48 stündigem Stehen an der Luft; man erhielt 64,45, 64,50 und 64,69; sonach war nach sechsstündigem Stehen noch keine wesentliche Oxydation eingetreten.

Die Lösung des Eisens in Chlorwasserstoffsäure dagegen oxydirt sich weit rascher: Es wurden 7 Gran Eisendraht in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Lösung in einem Kolben mit einem Korke, durch welchen ein offenes Glasrohr gesteckt war, 18 Stunden lang an der Luft stehen gelassen; der Eisengehalt (als Oxydulsalz) betrug dann nur noch 6,2 Gran. Eine andere Lösung von 7 Gran desselben Drahtes in Schwefelsäure gelöst und unter gleichen Umständen der Luft ausgesetzt, ergab einen Eisengehalt (als Oxydulsalz) von 6,995 Gran.

Die Drahtsorte, welche sich nach des Vf. Erfahrungen am besten eignet, ist der von den Drahtarbeitern angewendete sogenannte geglühte Draht, zu dessen An-

fertigung man die reinsten Eisensorten benutzt. Derselbe enthält nach des Verfs. Untersuchungen etwa nur $^1/_{10}$ p. c. fremde Substanz und kann demnach für alle praktischen Zwecke des Probirens als rein betrachtet werden. Clavierdraht eignet sich nicht, falls nicht für seinen Kohlenstoffgehalt eine Correctur gemacht wird. Der Vf. fand in einem solchen Drahte nur 98,5 p. c. reinen Eisens. Der Geruch des beim Auflösen sich entwickelnden Wasserstoffgases ist ein gutes Kennzeichen der Reinheit des Eisens. Bei Stahldraht ist der Geruch nach gekohltem Wasserstoffgase sehr stark, bei geglühtem Eisendrahte aber sehr schwach. Jede neue Partie Eisendraht muss man vor ihrer Verbindung zum Probiren auf Manganerze stets auf ihre Reinheit prüfen. Der Draht lässt sich von allem anhaftenden Oxyde und Schmutze leicht reinigen, wenn man ihn einigemal durch feines Smirgelpapier und dann durch Tuch zieht; zu seiner Lösung in Schwefelsäure ist ungefähr $^1/_4$ Stunde erforderlich. Krystallisirten Vitriol oder schwefelsaures Eisenoxydulammoniak wendet der Vf. wegen der Unsicherheit ihrer Zusammensetzung nicht gern an. Ueberdies bieten diese Substanzen keine besonderen Vortheile. Eisendraht lässt sich ebenso schnell und leicht abwägen, als Krystalle von Eisenvitriol. Durch die Anwendung des kleinen Kolbens in Verbindung mit dem gebogenen Rohre soll jeder Verlust von Eisen durch Entweichen von fortgerissenen Theilen vermieden werden. Die zur Zersetzung des Manganerzes erforderliche Zeit schwankt je nach der Härte des Erzes zwischen 1 und 15 Minuten. Hat man Grund anzunehmen, dass der zu probirende Braunstein über 78 p. c. Hyperoxyd enthält, so muss man natürlich weniger als 30 Gran Erz oder mehr als 30 Gran Eisendraht anwenden, da diese Quantitäten für einen Hyperoxydgehalt unter etwa 78 p. c. berechnet sind. (*Chem. News. XXI. 267; Pol. Journ. CXCVII. 422.*)

Kleine Mittheilungen.

Nachweisung des Arsens in Schwefelsäure, Salzsäure, Wismuthnitrat und Brechweinstein; von HAGER. Auf folgende Weise macht der Vf. die von A. BETTENDORF angegebene Methode zur Nachweisung des Arsens für pharmaceutische Zwecke nutzbar. 1. *Schwefelsäure.* Man giebt in ein nicht zu enges Reagensglas, in welches man schon eine starke Messerspitze reinen Zinnchlorürs geschüttet hat, 4—6 C.-C. der officinellen reinen 25procentigen Salzsäure, schüttelt bis zur Lösung des Zinnchlorürs und setzt nun vorsichtig tropfenweise 2—3 C.-C. der zu prüfenden concentrirten Schwefelsäure hinzu; nach jedem Zusatze sanft agitirend. Es tritt bald starke Erhitzung ein; sollte sich ein weisser Niederschlag gebildet haben, so darf man nur etwas Salzsäure zusetzen und agitiren, um die Flüssigkeit wiederum klar zu machen. Ist kein Arsen vorhanden, so bleibt die Flüssigkeit farblos und klar, auch wenn man sie noch einige Zeit bei Seite stellt. Im anderen Falle färbt sie sich gelblich, dann bräunlich, wird nach und nach brauner, trübe und zuletzt dunkelgraubraun trübe. Nach einigen Stunden hat sich das graubraune Arsen flockig abgesondert. Bei einem Gehalte von $^1/_{500000}$ arseniger Säure erfolgte eine schwache, gelbliche Färbung, welche nach einer halben Stunde schon bräunlich geworden war und nach einer Stunde im reflectirten Lichte selbst nach Zusatz von mehr Salzsäure gerade nicht mehr völlig klar erschien. Man kann demnach diese Reaction als eine sehr empfindliche ansehen und dürfte der Marsh'schen nicht viel an Empfindlichkeit nachstehen. Die Erhitzung der Mischung aus Zinnchlorür, concentrirten Salzsäure und der arsenhaltigen Flüssigkeit ist ein wesentliches Moment, die Reaction so schnell als möglich zur Erscheinung zu bringen. Wäre also die Schwefelsäure nicht ausreichend concentrirt, um eine genügende Erhitzung beim Mischen mit der salzsauren Flüssigkeit zu erzeugen, so setzt man noch reine concentrirte Schwefelsäure hinzu oder man erhitzt über der Lampe. — 2. *Salzsäure* wird ebenso geprüft, nur wird an Stelle der reinen Salzsäure die zu prüfende Säure und an Stelle der Schwefelsäure das reine Schwefelsäurehydrat verwendet. — 3. *Wismuthsubnitrat.* In ein weites kurzes Reagensglas giebt man circa 0,5 Grm. des Wismuthpräcipitates, übergiesst es mit circa 1 C.-C. concentrirter Schwefelsäure und treibt nach vorsichtigem Erwärmen die Salpetersäure aus, deren Dampf aus dem in fast wagrechter Lage gehaltenen Reagensglase leicht abfliesst. Dann giesst man 4—5 C.-C. reine 25procentige Salzsäure darauf und giebt nach erfolgter Lösung 1,5—2 Grm. Zinnchlorür hinzu. Nachdem dieses gelöst ist, tröpfelt man 2—3 C.-C. concentrirter reiner Schwefelsäure hinzu; nöthigenfalls erhitzt man das Gemisch bis zum Aufkochen. Die Färbung oder Trübung

erfolgt je nach der Grösse der Arsenspuren früher oder später. — 4. *Brechweinstein.* Von diesem giebt man eine starke Messerspitze voll und zwei Messerspitzen Zinnchlorür in ein weites Reagensglas, übergiesst mit 4—5 officineller Salzäure, schüttelt bis zur Lösung und setzt nun 2—3 C.-C concentrirter reiner Schwefelsäure allmälig hinzu. War die Erhitzung nicht genügend, so erhitzt man noch bis fast zum Kochen und sellt bei Seite, wenn eine Färbung nicht alsbald eintreten sollte. Antimonoxyd erfährt durch diese Reaction keine Reduction. *(Pharm. C.-Bl. 1870. 201.)*

Wasserglaslösung wird nach Flückiger durch eine Lösung von salpetersaurem Natron gefällt *(vergl. C.-Bl. 1870. 391)*. Hierbei zeigt sich folgende auffällige Erscheinung. Versetzt man Natronwasserglaslösung von 1,392 sp. Gew. mit einer Auflösung von salpetersaurem Natron in 1 Th. Wasser, so wird die Kieselsäure sogleich abgeschieden; war der Natronsalpeter dagegen in zwei Theilen Wasser gelöst und mischt man gleiche Theile beider Lösungen, so entsteht kein Niederschlag. Sobald man dagegen das Gemisch bis auf 54°C erwärmt, scheidet sich die Kieselsäure gallertartig ab, und das Gemenge erstarrt fast ganz. Wenn man diesen Versuch in einem Kölbchen vornimmt und dasselbe dann plötzlich wieder auf die gewöhnliche Temperatur bringt oder bis auf 0° abkühlt, so löst sich die ausgeschiedene Gallerte ebenso rasch wieder auf. Dieser Versuch kann beliebig oft wiederhelt werden und eignet sich in hohem Grade als Vorlesungsversuch. *(N. Rep. f. Pharm. XIX. 260.)*

Ueber Zuckerverfälschung durch Dextrin; von Dr. C. Scheibler. — In neuerer Zeit kommen Rohzuckersorten in den Handel, welche behufs Erhöhung des Rotationsvermögens mit Dextrin vermengt werden. Der Verf. hat durch Versuche gefunden, dass durch eine Beimengung von $^1/_2$ p. c. Dextrin zu einem beliebigen Rohzucker die Polarisation desselben von 1,1—1,2 p. c. erhöht wird und dass ein solcher Zusatz durch die gewöhnlichen, der Polarisation vorhergehenden Klärungsmittel, namentlich durch basisch essigsaures Bleioxyd nicht beseitigt wird, welche beide Thatsachen sich übrigens theoretisch voraussehen liessen. Von den verschiedenen Reactionen, welche das Dextrin zeigt, sind nicht alle zur Auffindung desselben im vorliegenden Falle anwendbar, wegen der in dem Rohzucker gleichzeitig vorhandenen Nichtzucker-Bestandtheile; insbesondere gilt dies von der Reaction, die alkoholische Bleilösungen, sowie Salze metallischer Säuren gewähren, Reactionen, die eben so oft richtig sein als täuschen können. Es haben sich namentlich nur zwei Reagentien für die Nachweisung von Dextrin in Rohzucker bewährt, nämlich starker Alkohol und Jodlösung; jener fällt das Dextrin aus seinen wässrigen Lösungen und zwar als zähes fadenziehendes Gerinnsel, wenn die Lösung concentrirt war; in verdünnten Lösungen aber, wie sie namentlich hier in Betracht kommen, bewirkt starker Alkohol nur eine mehr oder weniger bemerkbare milchige Trübung. Wenn jedoch starker, etwa 90—95 procentiger Alkohol in einer concentrirten Zuckerlösung, in welcher Dextrin zu vermuthen ist, eine Trübung bewirkt, so darf diese nicht immer als von Dextrin herrührend angesehen werden, denn manche salz- und besonders gypsreiche Rohzucker können ebenfalls hierbei eine Trübung geben. Der Alkohol ist somit kein absolutes, sondern nur ein bestätigendes Reagens für das Vorkommen von Dextrin in Rohzucker. Was das Jod betrifft, so geben die meisten Dextrinsorten des Handels nach Biot und Persoz mit wässriger Lösung desselben eine charakteristische weinrothe bis purpurrothe Färbung, die mitunter auch tief violet ausfällt. Rohzucker, deren Lösungen mit Jod eine solche Färbung geben, enthalten bestimmt Dextrin. Leider ist aber auch diese Reaction nicht immer entscheidend; denn es kommen auch Dextrinsorten vor, die durch Jodlösung keine Färbung annehmen. Wahrscheinlich rührt dieselbe von beigemengten, zwischen dem ursprünglichen Stärkemehl und dem Dextrin liegenden Zwischenproducten her und kommt dem reinen Dextrin nicht zu. Allein gerade die Dextrinsorten, welche die Jodreaction geben, sind mit einem hohen Rotationsvermögen behaftet, während die durch vollkommene Umwandlung der Stärke erzielten Sorten zwar keine Zwischenproducte (lösliche Stärke?), dafür aber mehr oder weniger Traubenzuker von erheblich geringerem Drehungsvermögen, als dem Rohzucker entspricht, enthalten, und demzufolge als Zusatz für Rohzucker offenbar nicht so geeignet sein können. — Ausser diesem Verhalten gegen Alkohol und Jodlösung können noch folgende Anzeigen zur Erkennung des Dextrins dienen: 1) der vielen Dextrinsorten eigenthümliche Geruch nach Brod; 2) der Umstand, dass sich absichtlich mit Dextrin versetzte Rohzucker stets viel schwieriger durch Bleiessig klären lassen und leichter trübe Filtrate liefern, als dieselben Rohzucker im dextrinfreien Zustande; 3) die Besichtigung mit der Lupe, welche mitunter bei nicht sorgfältiger Mischung des Rohzuckers mit Dextrin feuchte, schleimige oder klebrige Klümpchen erkennen lässt, die man auslesen und auf ihr Verhalten gegen Alkohol und Jodlösung prüfen kann.

Zur Prüfung auf Dextrin löst man 13 Gr. des verdächtigen Rohzuckers in 50 C.-C. Wasser, filtrirt, giebt einen Theil in ein Reagensglas und versetzt mit circa dem 4fachen Vol. Alkohol von 90—95 p. c., wodurch bei Anwesenheit von nur $^1/_2$ p. c. Dextrin eine deutlich milchige Trübung entstehen wird. Giebt alsdann eine andere Probe der filtrirten Lösung auf Zusatz einiger Tropfen Jodlösung eine der oben genannten Färbungen, so ist unzweifelhaft Dextrin vorhanden. Die Jodlösung stellt der Vf. durch Auflösen von 0,1 Gr. Jod u 1,5 Gr. Jodkalium in wenig Wasser u. Verdünnen auf 1 Vol. von 100 C.-C. her. *(Z. d. V. f. Rübenzuckerind. 1870. 352.)*

Technische Notizen.

Condensation der salpetrigen Dämpfe bei der Schwefelsäurefabrikation; von R. Heilmann u. P. Hart. Die Dämpfe werden durch Kalk oder Magnesia, die in Wasser suspendirt sind, aufgefangen; dann wird die Mischung entweder a) zur Trockne gedampft und der Rückstand geglüht; oder b) zum Kochen erhitzt und Salz- oder Schwefelsäure zugesetzt; oder c) eingedampft, der Rückstand mit Chlormangan (Rückstand von der Chlorentwickelung) versetzt und die Mischung zum gelinden Glühen erhitzt. Die in allen drei Fällen entweichenden Dämpfe werden wieder in die Bleikammern geleitet. (*Gen. ind. 1870. 172.*)

Metaline als Schmiermittel von unvergleichlicher Güte in neuester Zeit mehrfach empfohlen, ist ein Product von verschiedenartigster Zusammensetzung. Es liegen bis jetzt zahlreiche amerikanische Patentbeschreibungen vor: 1) 80 Th. fein gemahlenes Pockholz mit 20 Th. Wallrath zusammengemahlen und das Ganze in einer Form stark gepresst. 2) 80 Elfenbeinstaub und 20 Wallrath. 3) 99 Zinn und 1 Petroleumrückstand. 4) 95 Zink und 1 geschmolzenes Kautschuk. 5) 90 Anthracit und 10 ölförmiger Talg. 6) 98 Bronze (aus 93 p. c. Kupfer, 6 p. c. Zinn und 1 p. c. Blei oder Zink) und 2 geschmolzenes Kautschuk. 7) 96 Typenmetall und 4 geschmolzenes Kautschuk. 8) 95 Zinnoxyd und 4 Bienenwachs. 9) 50 Eisen, $^{1}/_{2}$ Paraffin und 50 Zinn. 10) 80 Blei und 20 Cännelkohle. 11) 92 frische Knochen und 8 Bienenwachs. 12) 90 präparirte Thonerde und 10 Wallrath. 13) 95 möglichst quarzfreier Kupferglanz und 5 geschmolzenes Kautschuk. 14) 86 Blei, 12 Lampenruss und 2 Bienenwachs. Nach neueren englischen technischen Zeitschriften wird das Metaline als treffliches Lagermetall empfohlen und die daselbst angegebenen Thatsachen sind in der That geeignet, alle Behauptungen völlig zu rechtfertigen. (*Pol. C. Bl. XXIV. 1286.*)

Das Carbolsäuredesinfectionspulver v. Schrader u. Behrend in Schönfeld bei Leipzig hat sich nach Mittheilungen im Verein für Rübenzuckerindustrie zur Beseitigung niederer Insecten und Pilzbildungen, welche zu so viel Krankheitserscheinungen Veranlassung geben, vollständig bewährt. Auch Räume, in denen grössere Menschenmengen gedrängt zusammenwohnen, wie Arbeiterwohnungen und Kasernen, lassen sich damit vollständig von Ungeziefer freihalten. In Viehstallungen, in denen sich epidemische Krankheitserscheinungen gezeigt hätten, sind dieselben durch Anwendungen von Carbolsäure vollständig beseitigt worden. In neuester Zeit sind Versuche angestellt worden, Felder auf diese Weise zu desinficiren, von Würmern etc. zu befreien, doch liegen hierüber noch keine Resultate vor. (*Deutsche Industriez. 1870. 363.*)

Ein schwarzer Anstrich für Eisen lässt sich billig durch Lösen von gereinigtem galizischen Erdwachs in sogenanntem galizischem Blauöl (zu beziehen von Jacob Atlasz in Przemysl in Ostgalizien) darstellen. Die eisernen Gegenstände werden mit dieser Lösung stark bestrichen und dann abgebrannt; durch Reiben mit wollenen Fettlappen kann man dem Ueberzuge stark dauerhaften Glanz geben. Das Verfahren ist seit mehreren Jahren mit bestem Erfolge für eiserne Brücken, Gasometerhauben, Förderschalen für Bergwerke, Pumpengestänge, eiserne Hohöfenmäntel angewendet; ganz vorzüglich bewährte es sich für eiserne Schiffe u. eiserne Schornsteine, sowie für Ofenröhren; auch für eiserne Oefen möchte sich ein solcher Anstrich wegen seines eleganten Aussehens und seiner Dauerhaftigkeit empfohlen. (*Deutsche Industriez. 1870. 363.*)

Bläupapier zum Bläuen der Wäsche wird nach Forbes Born & Comp. (engl. Patent) dargestellt, indem man 3 Th. fein gemahlenen Indigo mit 11 Th. Schwefelsäure löst, die Lösung nach 3 Tagen pro Pfund Indigo mit 20 Pf. Wasser und 5 Pf. Kuhhaare 3 Stunden lang oder bis zum Auftreten einer grünen Farbe kocht, dann 24 Stunden lang stehen lässt, die Haare herausnimmt, mit klarem kaltem Wasser wäscht, bis eine grünblaue Farbe entsteht und noch in 100 Th. Wasser kocht, indem man während des Kochens auf 1 Pf. Indigo 10 Pf. Pottasche zusetzt. Das Ganze wird dann filtrirt und zur Hälfte eingedampft. Nach 36 Stunden hat sich die Flüssigkeit in zwei Schichten gesondert, von denen die obere dünne zur Bereitung von blauer Tinte verwendet werden kann, während die untere Indigcarmin haltende pro Pfund Indigo mit einer Unze Glycerin versetzt wird. In diese Lösung taucht man ungeleimtes Papier, welches nach dem Trocknen und Pressen zum Gebrauche fertig ist. (*D. Industriez. 1870. 38.*)

Ueber den phosphorsauren Kalk als Beizmittel. Im Mon. de la teinture wird ein Beizmittel für Anilinfarben empfohlen, welches aus einer syrupdicken Lösung von phosphorsaurem Kalk in Salzsäure besteht. Die zu beizenden Waaren müssen vorher in einer klaren Abkochung von Schmack bei 40—50° schmackirt werden. Dr. Reimann, der darüber berichtet, ist der Ansicht, dass der phosphorsaure Kalk hierbei ganz überflüssig ist, da eine Quantität von 4 Pf. Schmack auf 20 Pf. Baumwolle (wie die Vorschrift verlangt) eine Schmackirung hervorzubringen im Stande ist, welche die Anilinfarben ordentlich fixirt. Auch für andere Farben ist diese Beize empfohlen, z. B. für Cochenilleroth auf Baumwolle, doch ist sie hierbei sicher ebenso überflüssig wie dort. (*Musterz. XIX. Nr. 28.*)

Die Anwendung der Phenylsäure als Desinfectionsmittel soll nach Fr. Crace-Calvert von Dr. Dawis in Bristol herrühren (1867); doch ist dieselbe im Grossen schon seit 1865 in Paris eingeführt und wurde im Jahre 1866 bei den Leichenbegängnissen vorschriftsmässig benutzt. (*C. r. LXXI. 321; Polytechn. Journal CXCVII. 461.*)

Zur Weinbehandlung nach Pasteur hat Leidenfrost einen Apparat eingerichtet, der gestattet, dass der erwärmte Wein von dem sich erwärmenden abgekühlt wird, indem er an diesen seine Wärme abgiebt, ein System, welches in den Branntweinbrennereien durch die Vorwärmer mit Maische repräsentirt ist. Jeder erwärmte Wein wird um ein bedeutenderes älter und fertiger, sowohl im Geschmack als Geruch, so dass verhältnissmässig junge, unausgebaute Weine in kürzester Frist dem Handel übergeben werden können. Die Klärung, welche nach ungefähr 8—10 Tagen mit Hausenblase oder Gelatin zu geschehen hat, geht verhältnissmässig viel rascher von statten, da das Depot, welches der Wein macht, specifisch schwerer ist als bei nicht erwärmtem Weine. Unrichtig ist dagegen, wenn behauptet wird, dass der Wein, sowie er aus dem Apparate kommt, gleich auf Flaschen gezogen werden könne. Ein ferneres günstiges Resultat ist mit kranken Weinen erzielt worden. Welche Weine, die zähe oder schwerer wurden, ja selbst solche mit Beginn des Stichigwerdens, machten sich nach dem Pasteurisiren wieder ganz vorzüglich. (*Weinlaube, durch polyt. Notizbl. XXV. 216.*)

Drittelsilberlegirung. Die sogenannte Drittelsilberlegirung (Alliage tiers-argent) besteht nach Dr. C. Winkler nicht aus $^{1}/_{3}$ Silber und $^{2}/_{3}$ Nickel, sondern aus 59,06 Kupfer, 27,56 Silber, 9,57 Zink, 3,42 Nickel. Die äussere Farbe des verarbeiteten Drittelsilbers (von Moussé in Paris) ist der des reinen Silbers vollständig gleich mit einem Stich ins Röthliche. (*Wagner's Jahrb. 1869. 116.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

No. 41. **Chemisches Central-Blatt.** 12. October 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Fr. v. Kobell charakterisirt das *Krystallwasser* als einen unmittelbar zur chemischen (Mineral-)Species gehörenden Bestandtheil, durch dessen Beseitigung die Species sofort in eine andere übergeht. Das Krystallwasser gehört also zur chemischen Constitution und bildet keinen physischen Appendix, wie das hygroskopische Wasser, dessen Menge sich mit dem Feuchtigkeitszustande der Luft fortwährend ändert. Wenn man daher das Wasser, welches zum Bestehen einer Verbindung nothwendig ist, Constitutionswasser nennt, so ist alles Krystallwasser Constitutionswasser. Das Krystallwasser ist nicht als ein specifisch charakterisirtes Wasser anzusehen, sondern einfach als Wasser, welches durch Zersetzung entweicht, wenn eine Hydratspecies in eine andere wasserhaltige oder auch wasserfreie übergeht. Die zweite entstandene Species, wenn sie noch Wasser enthält, kann dies in erhöhter Temperatur abgeben und zu einer dritten werden, die noch weniger oder gar kein Wasser enthält. Eine solche dritte Species verhält sich zur zweiten wie diese zur ersten, nur geht die Zersetzung nicht bei jeder gleich leicht vor sich, weil ausserdem keine Mittelspecies vorkommen könnten, wie es der Fall ist. Den Grund, warum eine erste Species einen Theil ihres Wassers leichter abgiebt als die zweite, wenn sie zur dritten wird, kennen wir nicht, sowie wir den Grund der Eigenschaften der Körper überhaupt nicht kennen. Wenn man die Vertretung einer Basis durch Wasser annimmt und damit übereinstimmende Formeln nahestehender Mischungen erhält, so ist das ganz zweckmässig; das Wasser aber, welches nicht als ein solcher basischer Vertreter dienen kann, steht nicht indifferent daneben, weil das in einer chemischen Verbindung nicht denkbar ist. Kann man ihm also nicht den Charakter als Vertreter einer Basis zuschreiben, so ist es als Vertreter einer Säure, als ein negatives Glied gegenüber der anderen Mischung zu betrachten, wie das auch bei den Hydraten $\dot{Ca}\dot{H}$, $\dot{Ba}\dot{H}$ geschieht, und weiter in $(\dot{Ba}\dot{H})\dot{H}_8$, $(\dot{K}\dot{H})\dot{H}_4$ angedeutet werden kann. — Das ganze chemische Formelwesen bewegt sich auf hypothetischen Grundlagen und dient nur zur Vergleichung und Unterscheidung der verschiedenen Mischungen, zum Nachweise dessen, was sie gemein haben, zur Angabe der Reactionen, die man zu erwarten hat etc. Je nach den Gesichtspunkten, von denen man ausgeht, und je nach den Zwecken, die man verfolgt, können diese Formeln sehr mannigfaltig construirt werden. Die moderne Chemie hat davon den ausgiebigsten Gebrauch gemacht. Wollte man in dieser Weise bei complicirteren Mineralmischungen vorgehen, so liessen sich auch für die Hydrate mit grossem Wassergehalte Formeln construiren, welche diesem Wasser bestimmtere Plätze anwiesen, als gegenwärtig geschieht; für die Zwecke der Mineralogie wäre aber der Nutzen

davon sehr zweifelhaft. Der Verf. will die Berechtigung nicht bestreiten, dass man für gewisse Speculationen die Formel $\dot{Mg}\,\ddot{S} + \dot{H}$ als

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ SO_2 \\ | \\ O\text{-}Mg\text{-}OH \end{array} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{array}{l} H \\ SO_2 \\ Mg \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \\ O \end{array}$$

oder endlich als $HOSO_3,SO_3MgO,MgOHO$ etc. schreibt; ohne besondere Veranlassung aber ist $\dot{Mg}\,\ddot{S} + \dot{H}$ vorzuziehen. Die modernen Formeln sind zunächst nach Bedürfniss der organischen Chemie ausgebildet worden; die Objecte dieser Chemie sind aber vielfach verschieden von denen, mit welchen die Mineralogen sich beschäftigen. Man erkennt das schon aus dem eigenthümlichen Verhältnisse, dass dort Mischungen von gleicher Zusammensetzung doch ganz verschieden sein können, weil die absolute Zahl der Bildungsatome eine andere, wenn auch die relative die nämliche ist. Bei den Mineralmischungen wird man nur in einzelnen Fällen an dieses Verhältniss erinnert. So hat Verf. vor längerer Zeit angedeutet, dass man damit einige Analogien der Krystallisation erklären könne, indem er den Dimorphismus von $\dot{Mn}\dddot{\overline{Mn}}$ und $\dot{Fe}\ddot{\overline{Fe}}$ als möglicherweise darin begründet bezeichnete, dass erstere Verbindung eine andere absolute Zahl von Atomen einschliesse, als die letztere; und Aehnliches ist wohl auch für Diamant und Graphit gebraucht. Es beschränkt sich dieses aber auf einzelne Fälle und ist nicht experimentell nachzuweisen, wie in der organischen Chemie. Aber nicht nur die Objecte der Chemie überhaupt und die der Mineralogie, sondern auch die Zwecke dieser Wissenschaften sind vielfach andere. Die Chemie erforscht die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen durch fortwährende Darstellung neuer Species, neuer künstlich combinirter Species, die meist in der Natur nicht vorkommen, oft auch unter dem Einflusse der allgemein waltenden Agentien der Luft, des Wassers, des Temperaturwechsels etc. gar nicht vorkommen oder bestehen können. Die Mineralogie beschäftigt sich nicht mit der Darstellung neuer Species, sie hat es auch nicht mit Abkömmlingen aus dem organischen Reiche zu thun; sie hat die ursprünglichen unorganischen Species, welche in der Natur vorkommen, zum Gegenstande des Studiums, und da haben sich für die Darstellung der Mischungen die bisher gebrauchten Formeln bewährt und geben einfacher, unmittelbarer u. bestimmter an, als die modernen, was aus einer solchen Formel zu ersehen sein soll. *(München. Sitzungsber.* Juni 1870; *N. Rep. Pharm. XIX. 544; J. pr. Ch.* [2] *II. 228.)*

Nach **A. Neujean** in Ribécourt *prüft man Bleiweiss*, welches zur Darstellung von Krystallglas dienen soll, auf colorimetrischem Wege folgendermaassen: da unter den Verunreinigungen des Bleiweisses für den genannten Benutzungszweck desselben wesentlich nur Kupfer und Eisen in Betracht kommen, so benutzt der Verf. die Eigenschaften der Eisensalze, durch Schwefelcyankalium in saurer Lösung intensiv roth zu werden, und die der Kupfersalze, durch Zusatz von Ammoniak eine tief blaue Farbe anzunehmen. Man löst etwa 20 Gr. Blei (bei sehr reinem 40, bei sehr unreinem nur 10 Gr.) in verdünnter Salpetersäure, fällt das Blei durch Schwefelsäure, decantirt und filtrirt, dampft zur Bestimmung des Eisens die Lösung auf ein kleines Vol. ein, setzt einige Tropfen Schwefelcyankalium hinzu und bringt die Lösung durch Wasserzusatz auf ein constantes Vol. Die rothe Färbung, welche die Lösung bei Gegenwart von Eisen annimmt, beurtheilt man durch Vergleichung mit Lösungen von bekanntem Eisengehalte, die man sich hierzu mit geeigneten Abstufungen herstellt und in verschlossenen Röhren von farblosem Glase aufbewahrt, welche sämmtlich gleiche Dimensionen besitzen; die zu prüfende Flüssigkeit wird dann in ein gleiches Glas gebracht. Ganz ähnlich verfährt man mit einer zweiten Probe Blei zur Bestimmung des Kupfergehaltes. *(Technolog. Nr. 371. 565; deutsche Ind.-Z. 1870. 389.)* — **F. A. Flückiger** bespricht die *Methoden zur Prüfung des Bittermandelöles und Nelkenöles.* Die Auffindung von Nitrobenzol in Bittermandelöl bietet keine Schwierigkeit; schon das spec. Gew. beider (B. 1,04—1,044 und N. 1,20—1,209) kann hierzu dienen, und Wagner hat auch hierauf eine Methode zur quantitativen Abschätzung der Verfälschung gegründet. Ferner kann die Unlöslichkeit des Benzaldehyds in wässriger Lösung von Natriumdisulphit zur Abscheidung beider dienen. Die von Maisch und von Dragendorff in Anregung gebrachte qualitative Probe auf Nitrobenzol, welches durch weingeistiges Kali in ein braunes Harz übergeht, während das Bittermandelöl benzoësaures Kalium liefert, sowie auch die von Dragendorff empfohlene, nach welcher Natrium das Nitrobenzol dunkel färbt, während es im Bittermandelöle weisse Flocken liefert, sind nach Wagner ungenügend, was auch der Verf. bestätigt. Die einzig sichere qualitative Reaction ist Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin und dessen gefärbte Derivate. Verf. übergiesst zu diesem Zwecke granulirtes Zink mit verdünnter Schwefelsäure (1,11), fügt das zu prüfende Oel bei, schüttelt und giesst nach ungefähr zwei Stunden den wässrigen Theil auf ein Filtrum. Das Filtrat wird mit Oxydationsmitteln (chlorsaurem oder chromsaurem Kalium oder Eisenchlorid) versetzt; das chromsaure Kalium ist von sehr grosser Empfindlichkeit, doch ist diejenige des Chlorats ihrer grösseren Reinheit wegen mehr zu empfehlen. In gerichtlichen Fällen thut man gut, das Anilin vorher durch Kali abzuscheiden und mit Aether aufzunehmen und dann erst zu oxydiren. Die Reduction des Nitrobenzols gelingt auch ohne Mitwirkung von Schwefelsäure durch Zinkstaub oder reducirtes Eisen, welches man mehrere Stunden oder Tage lang auf das Oel bei

100° einwirken lässt; dann wird mit Weingeist verdünnt, filtrirt, und das Anilin durch Zusatz von Schwefelsäure in Sulphat verwandelt, mit dem man die Farbenreaction vornehmen kann. Letztere lässt sich sehr elegant vorführen, wenn man mit der schwefelsauren Lösung des Anilins einen Streifen Löschpapier tränkt, denselben abtrocknen lässt und mit einigen Körnchen chlorsaurem Kalium bestreut, worauf man sofort um jedes Körnchen eine tief dunkelblaue Zone entstehen sieht, welche durch Violet in Roth und Grün übergeht. — Nelkenöl ist seiner grösseren Billigkeit wegen wohl weniger leicht Verfälschungen ausgesetzt. Eine hierzu geeignete Substanz wäre das Phenol, von dem man eine Beimengung von 50 p. c. noch nicht sicher durch den Geruch unterscheiden kann. Vf. empfiehlt ungefähr 8—10 Grm. des Oelgemisches mit der 50—100 fachen Menge heissen Wassers anhaltend zu schütteln, die wässrige Lösung dann abzuscheiden und zu concentriren; hierauf versetzt man einige C.-C. derselben mit einem Tropfen Ammoniak und streut eine kleine Prise Chlorkalk darauf. Enthält das Nelkenöl auch nur einige Procent Phenol, so wird die Flüssigkeit grün, zuletzt blau. *(Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1870. Nr. 26.)*

K. Prantl, Ueber die Eigenschaften des *Inulins*. Darstellung, moleculare Strcutur, Diffusionsfähigkeit der wässrigen Lösung, Verhalten in der Wärme, Rotationsvermögen, Löslichkeit in Wasser und Alkohol etc., Verhalten gegen Säuren und gegen Alkalien, gegen Lösungen von Eisensalzen, Chlorzink, essigsaurem Bleioxyd, Kupfersalzen, Silbersalzen, Jod etc., gegen Hefe, Diastase und Speichel, u. Elementarzusammensetzung. Die Hauptresultate der Beobachtungen sind: Mit Amylum und Cellulose lässt sich das Inulin gar nicht vergleichen, da jene organisirt und gar keine chemischen Individuen, sondern Gemenge sind; über die dieses Gemenge bildenden chemischen Verbindungen wissen wir sehr wenig. Das Inulin ist krystallisirbar, unterscheidet sich von dem Dextrin durch seine Beständigkeit; es ist nicht als Uebergang von Amylum zum Zucker zu betrachten. Sein Rotationsvermögen beträgt —17,5, ist in Wasser zu einer dicken Flüssigkeit löslich, in Alkohol unlöslich, schmilzt bei 180° zu amorphem *Pyroinulin*, verwandelt sich mit Säuren in Levulose, giebt mit Baryt eine Verbindung, wird durch Fehling'sche Flüssigkeit reducirt, und ist mit Hefe nicht gährungsfähig. *(N. Rep. Pharm. XIX. 513.)* — Nach **Gruner** erklären sich die Vorgänge bei der *Cämentstahlbildung* durch das Zusammenwirken von festem Kohlenstoff, Kohlenoxydgas, schwach gekohltem Wasserstoff u. Cyanverbindungen. Das als Träger auftretende Kohlenoxydgas wird vom Eisen zerlegt, durch anwesende Kohle aber immer wieder hergestellt. Die nur schwach kohlende Wirkung der Gase wird unterstützt von dem festen Kohlenstoffe und den entsprechenden Cyanverbindungen. Es bildet sich aus dem kohlensauren Kali der Holzkohle und dem in dem Cämentirkasten stets anwesenden Stickstoffe der Luft Cyankalium; dieses giebt Kohlenstoff an das Eisen ab und das frei gewordene Kalium vermag abermals Cyanverbindungen einzugehen, während sich aber immer ein Theil desselben verflüchtigt. Dadurch muss das Cämentirpulver allmälig an Wirksamkeit verlieren, wie dies die Erfahrung bestätigt, entgegen einer Ansicht von Marguerite, nach welcher die alkalische Asche, Baryt und Kalk keine Cyanverbindungen erzeugen, sondern nur zur Entfernung des Schwefels beitragen sollen. Dieses wird daraus gefolgert, dass nach einer Untersuchung Cailletets die aus dem Cämentirkasten entweichenden Gase nur Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd, aber kein Cyan oder Cyanverbindungen enthielten. Dieses Verhalten wird indess erklärlich, wenn man berücksichtigt, dass Cyan und Cyanverbindungen durch das Eisen zu schnell zerlegt werden, um als solche flüchtig zu werden, wie dies mit dem frei gewordenen Kalium der Fall ist. Es scheint die Verkohlung hauptsächlich durch den festen Kohlenstoff bewirkt zu werden; untergeordnet nehmen daran auch andere kohlende Gase und Dämpfe, darunter Cyankalium, Theil. — Die Entstehung der *Blasen* im Stahle erklärt sich dadurch, dass der Kohlenstoff beim Durchdringen der Eisenstäbe die darin stets enthaltenen Eisensilicate (Schlackenpartien) reducirt und Kohlenoxydgas erzeugt, welches die Eisenfasern trennt und Blasen bildet. Hiernach ist der Ausspruch Fremy's zu berichtigen, dass die Blasenbildung des Cämentstahles noch nicht erklärt sei. Auch ist dessen Meinung irrig, dass man aus Schwefel, Phosphor und Silicium enthaltendem Eisen keinen Stahl erzeugen könne, weil sich diese Körper nicht mit Stickstoff verbinden. Allerdings lässt sich aus solchem Eisen Stahl darstellen, aber kein fester; je reiner die Rohmaterialien sind, um so besser fällt der Stahl aus, und damit der Kohlenstoff Zeit hat, bis in das Innere des Stahles einzudringen, ohne die Oberfläche stark zu kohlen, muss der Process hinreichend langsam durchgeführt werden. *(B.- und H.-Ztg. XXIX. 333.)* — **Carl Forster** beschreibt einen *Apparat zur Verhütung der Kesselsteinbildung*. Schon früher hat der Verf. einen Apparat construirt, welcher die Kesselsteinbildung dadurch verhüten soll, dass die fein vertheilten Unreinigkeiten des Wassers durch die Strömung im Kessel in einen Behälter eingeführt werden, aus dem sie nicht wieder auf die gleiche Weise ausgespült, wohl aber auf einfache Weise willkürlich nach aussen entfernt werden können. Den gleichen Zweck sucht er neuerdings auf eine etwas andere Art zu erreichen. Er verbindet nämlich durch zwei verticale Röhren den Kessel mit einem oberhalb desselben befindlichen Gefässe. Dieses hat die Gestalt einer umgekehrten Flasche und ist an dem nach oben gerichteten Boden, sowie auch an der nach unten gekehrten Rundung

mit einem Hahne versehen. Die beiden Röhren reichen in den Kessel bis unter die Oberfläche des Wassers und in den darüber befindlichen flaschenförmigen Apparat bis etwa auf ²/₃ der Höhe desselben hinauf. Unmittelbar unterhalb desselben, also zwischen ihm und dem Kessel sind die beiden Röhren ebenfalls durch einen Hahn stellbar. Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so öffnet man diesen letzteren Hahn und den, welcher auf der Oberfläche des Apparates angebracht ist. Dadurch füllt sich derselbe mit Wasser und die Luft entweicht. Nach Verschluss des oberen Hahnes circulirt das Wasser infolge der Abkühlung, die es durch die Berührung mit der Luft in dem oberen Apparate erleidet, so dass es durch das eine Rohr hinauf, durch das andere wieder hinabfliesst. Die im Wasser ausgeschiedenen Unreinigkeiten setzen sich dann in dem unteren Theile des Apparates ab und können von Zeit zu Zeit durch den daselbst befindlichen Hahn entfernt werden. Die oberste Oeffnung des Apparates gestattet auch die zur Verhütung des Kesselsteines üblichen Substanzen in den Kessel einzuführen. *(Deutsche Ind.-Ztg. 1870. 387.)* — **Hasslacher**, Bericht über eine im Sommer 1869 ausgeführte Bereisung der westböhmischen Steinkohlenreviere, sowie der Braunkohlenwerke im mittleren Egerbecken. *(Z. f. B.-, H.- und Sal.-Wesen XVIII. 111.)* — **Jul. Drack**, Geschichtliches über die Sudsalinen in Ostgalizien. *(Oesterr. Ztg. f. B.- u. H.-Wesen XVIII. 289.)* — **Wedding** und **Bräuning**, Fortschritt der Werkbleientsilberung durch Zink auf den fiskalischen Hütten Preussens. (Fortsetzung). Das Zinkentsilberungsverfahren mit Anwendung von Wasserdampf (Prozess Cordurié); Verarbeitung des Zinkstaubes. *(Oesterr. Ztg. f. B.- u. H.-Wesen XVIII. 292.)* — **A. de Vial**, Berg- und hüttenm. Notizen aus Mexico. (Fortsetzung). *(B.- u. H.-Ztg. XXIX. 330.)* — **B. Turley**, Reisenotizen über nordische Zinkerzlagerstellen. (Fortsetzung.) *(B.- und H.-Ztg. XXIX. 329.)*

Weitere Untersuchungen über das Vanadin,

von

H. E. Roskoe.

Metallisches Vanadin. — Die in der letzten Mittheilung des Vfs. (*C.-Bl. 1870. 347*) gemachte Bemerkung, dass das Metall Wasserstoff absorbirt, ist durch weitere Beobachtungen bestätigt worden; doch schwankt die Menge des absorbirten oder verbundenen Wasserstoffes mit der mehr oder weniger feinen Vertheilung des zur Darstellung des Metalles benutzten Chlorids VCl_2 (V = 51,3). Dieses wasserstoffhaltige Metall nimmt an der Luft Sauerstoff auf, indem es seinen Glanz verliert und dunkelgrau wird. Die Analyse eines solchen Productes ergab 87,8 V, 1,3 H, 10,9 Θ; 86,7 V, 1,3 H, 12,0 Θ. Ganz reines von Oxyd freies Metall darzustellen ist dem Vf. bis jetzt noch nicht gelungen. Durch Erhitzen von aus Tetrachlorid dargestelltem Dichlorid in einem Strome reinen Wasserstoffes entstand ein Product, welches 95,8 V enthielt; noch weniger befriedigend erwies sich die Darstellung des Metalles durch Reduction der Vanadinchloride mit Natrium. Das Tetrachlorid zersetzt sich mit Na unter Explosion; die Reaction auf die festen Chloride bei Rothgluth verläuft ruhiger.

Vanadinbromide. 1. *Vanadintribromid*, VBr_3. Entsteht durch Einwirkung von trockenem Bromdampfe auf rothglühendes Vanadinmononitrid; es entwickeln sich dabei dichte, dunkelbraune Dämpfe, welche sich zu einem grauschwarzen, undurchsichtigen, amorphen Sublimat von Tribromid verdichten. Derselbe Körper entsteht auch, wenn man Brom über ein rothglühendes Gemenge von Vanadintrioxyd und Kohle leitet. Doch ist diese Methode nicht zu empfehlen, weil sich die Röhren hierbei regelmässig durch das feste Bromid verstopfen. (Die Anal. ergab: 18,46 V, 81,21 Br; 18,80 V, 80,85 Br; 18,52 V, 80,78 Br; ber. 17,6 V, 82,4 Br.) Sehr unbeständig, giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur Brom ab, verwandelt sich in trockener Luft gelinde erhitzt, in Trioxyd, $V_2\Theta_3$, zerfliesst in feuchter Luft zu einer braunen Flüssigkeit, die auf Zusatz von Salzsäure schön grün wird, indem ein Salz des Trioxyds entsteht. Ein höher bromirtes Product konnte nicht erhalten werden.

2. *Vanadinoxytribromid*, $V\Theta Br_3$. Entsteht, wenn man trockene Bromdämpfe über rothglühendes Vanadintrioxyd, $V_2\Theta_3$, leitet. Dunkelrothe, durchsichtige Flüssigkeit, welche an der Luft weisse Dämpfe ausstösst; sp. Gew. 2,9673 (bei 0°) und 2,9325 (bei 14,5°); sehr hygroskopisch, sich rasch an feuchter Luft zersetzend, beim Aufbewahren in freies Brom und festes Oxytribromid zerfallend (gef. 16,52 V, 79,62 Br; 16,87 V, 79,10 Br; 16,62 V, 80,48 Br; ber. 16,69 V, 78,10 Br).

3. *Vanadinoxydibromid oder Vanadyldibromid*, $VOBr_2$ (gef. 23,40 V, 71,75 Br; 21,50 V, 70,11 Br; ber. 22,57 V, 70,39 Br). Entsteht wenn man das Tribromid auf 180° erhitzt, wobei es plötzlich in Dibromid u. freies Brom zerfällt. Entsteht auch aus Tribromid durch langsame Zersetzung an der Luft. Braun-gelbes Pulver, an der Luft rasch zerfliessend und beim Erhitzen an der Luft alles Brom abgebend, wobei es in Pentoxyd übergeht. Giebt mit Wasser eine blaue Lösung, wobei V_2O_4 entsteht.

Vanadin und Jod verbinden sich weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur mit einander, so dass es nicht gelang, ein Jodid des Va darzustellen.

Vanadinsaure Salze. — Schon früher hat der Vf. erwähnt (*C.-Bl. 1868. 652*), dass die natürlich vorkommenden Salze der Vanadinsäure dreibasische oder Orthovanadate sind. Die von Berzelius durch Kochen von Vanadinpentoxyd mit den Hydroxyden der Alkalimetalle erhaltenen sind einbasische oder Metavanadate; ferner erhielt v. Hauer aus diesen Verbindungen Divanadate, welche den Dichromaten entsprechen; der Vf. hat jetzt noch eine neue vierte Reihe hinzugefügt, welche den Pyrophosphaten entsprechen und vierbasische Vanadate sind.

Um das Vanadin in seinen löslichen Salzen zu bestimmen, fällt man dieselben durch Bleiacetat, wobei ein basisches Bleivanadat entsteht, das in kochendem Wasser ganz unlöslich ist und von diesem so wenig wie von Essigsäure zersetzt wird. Salpetersäure giebt damit Pentoxyd, welches sich abscheidet und beim Erwärmen der Flüssigkeit sich wieder völlig löst. Man trocknet den gewaschenen Bleiniederschlag bei 100°, löst einen aliquoten Theil davon in Salpetersäure, fällt das Blei durch Schwefelsäure, wäscht das Bleisulphat (welches in Widerspruch mit Berzelius' Angaben frei von Vanadinpentoxyd ist) auf bekannte Weise aus und bestimmt im Filtrate das Pentoxyd durch Abdampfen und Glühen. Im Filtrate von dem Bleivanadate wird das überschüssige Blei mit Schwefelsäure gefällt und im Filtrate das Alkalimetall als Sulphat bestimmt.

Natriumorthovanadat, $Na_3VO + 16H_2O$ (gef. 13,80 Na, 10,86 V, 60,44 H_2O; ber. 14,61 Na, 10,86 V, 60,97 H_2O). Entsteht, wenn man ein Gemisch von 1 Mol. Vanadinpentoxyd mit 3 Mol. Natriumcarbonat so lange erhitzt, als noch Kohlensäure entweicht. Sehr unbeständig, zersetzt sich in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller beim Kochen in Aetznatron und Natriumtetravanadat: $2Na_3VO_4 + H_2O = Na_4V_2O_7 + 2NaOH$. Die Lösung reagirt folgendermassen: Ferridsalz: braungelber gallertartiger Niederschlag, leicht löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure; Ferrosalz: dunkelgrauer Niederschlag; Mangansalz: gelbbrauner krystallinischer Niederschlag; Zinksalz: weisse, gallertartige Fällung; Cobaltsalz: graubraun, gallertartig; Nickelsalz: canariengelb, krystallinisch; Ammoniumsalz: hellgelb, gallertartig; Kupfersalz: apfelgrüner Niederschlag; Mercuridsalz: orangegelber Niederschlag. Von den Metavanadaten unterscheiden sich die Orthovanadate leicht durch ihr Verhalten gegen Kupfersalze: Kupferorthovanadat ist ein hell apfelgrüner Niederschlag, Metavanadat dagegen eine hellgelbe krystallinische Fällung. Ein saures Orthosalz des Natriums konnte nicht dargestellt werden. — *Tetranatriumvanadat* oder Natriumpyrovanadat, $Na_4V_2O_7 + 18H_2O$. Anal.: 14,67 Na, 16,19 V; 14,79 Na, 16,0 V; 14,57 Na, 16,29 V, 50,69 H_2O; 15,71 V, 53,40 H_2O; 15,60 V, 51,44 H_2O; ber. 14,58 Na, 16,27 V, 51,38 H_2O. Entsteht, wenn man 1 Mol. Vanadiumpentoxyd mit 2 Natriumcarbonat zusammenschmilzt, und dann aus Wasser umkrystallisirt; ferner, wie erwähnt, durch Zersetzung des Orthovanadates beim Kochen. Grosse, sechsseitige Tafeln, leicht löslich in Wasser; durch Alkohol daraus in Form von perlglänzenden Schuppen fällbar. Die Zersetzung des Orthovanadats in freies Aetznatron und Pyrovanadat ist nicht durch die Gegenwart von Kohlensäure bedingt; sie geht langsam vor sich, indem bei jeder neuen Lösung freies Aetznatron auftritt. — *Ammonium-Metavanadat*, NH_4VO_3, entsteht, wenn man zu der concentrirten Lösung von Natriumpyrovanadat Ammoniumchlorid setzt, nach:

$$Na_4V_2O_7 + 4NH_4Cl = 4NaCl + 2NH_4VO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

unlöslicher Niederschlag. — *Calciumpyrovanadat*, $2CaV_2O_7 + 5H_2O$ (gef. 23,33 Ca, 30,16 V, 12,63 H_2O; ber. 23,56 Ca, 30,21 V, 13,25 H_2O). Entsteht auf Zusatz von Natriumpyrovanadat zu einer Lösung von Chlorcalcium als weisser amorpher Niederschlag. — *Bariumpyrovanadat*, $Ba_2V_2O_7$ (gef. 54,69 Ba, 21.50 V; ber. 56,08 Ba, 21,00 V). Ein dem Calciumsalze ähnlicher Niederschlag; etwas in Wasser löslich. — *Basisches Bleipyrovanadat*, $2PbV_2O_7 + PbO$ (gef. 70,92 Pb, 13,55 V; 69,85 Pb, 12,98 V; 69,83 Pb, 13,52 V; 70,57 Pb, 13,03 V; ber. 69,92 Pb, 13,86 V). Hellgelber Niederschlag, erhalten durch Wechselzersetzung einer Lösung von Natriumpyrovanadat und Bleizucker. — *Bleiorthovanadat*, $Pb_3(VO_4)_2$ (gef. 11,75, ber. 12,04 V). Fast weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, erhalten durch Zusatz von Bleizuckerlösung zu einer Lösung von Natriumorthovanadat. — *Künstlicher Vanadinit*, $Pb_3(VO_4)_2 + Pb_2\begin{cases}Cl\\VO_4\end{cases}$ (gef. 71,96 Pb, 11,11 V, 2,33 Cl; 71,57 Pb, 2,17 Cl; ber. für $3Pb_3(VO_4)_2 + PbCl_2$: 72,79 Pb, 10,98 V, 2,53 Cl). Wird erhalten, wenn man Bleioxyd, Vanadinpentoxyd und Bleichlorid in dem Verhältnisse, wie es die obige Formel verlangt, mehrere Stunden lang zusammenschmilzt und dann langsam erkalten lässt; die graugelbe krystallinische Masse vertheilt sich mit Wasser gekocht zu einem krystallinischen Pulver; das Kochen

wurde so lange fortgesetzt, als das Wasser noch Blei aufnahm. Die Krystalle, die zu klein für Messungen waren, bildeten ein hexagonales Prisma, an dem kleine Pyramidenflächen beobachtet wurden; sie haben die gelbe Farbe und den Wachsglanz des natürlich vorkommenden Minerales; sp. G. 6,707; sp. G. des natürlichen Minerals zwischen 6,66 u. 7,2. — *Silberorthovanadat*, $Ag_3VΘ_4$ (gef. 74,12 Ag, 11,59 V, 73,54 Ag, 11,94 V; ber. 73,75 Ag, 11,67 V); tief orangerother Niederschlag, entstanden durch Mischung einer frisch bereiteten Lösung von Natriumorthovanadat mit einer vollständig neutralen Silbernitratlösung. — *Silberpyrovanadat*, $Ag_4V_2Θ_7$ (gef. 66,45 Ag, 15,99 V; ber. 66,81 Ag, 15,87 V). Wird aus dem entsprechenden Natriumsalze in ganz analoger Weise wie die vorige Verbindung erhalten als schwerer hellgelber Niederschlag, der dem dreibasischem Silberphosphat sehr ähnlich ist.

Aus diesen Mittheilungen geht hervor, dass die löslichen dreibasischen Vanadate bei gewöhnlicher Temperatur viel unbeständiger sind, als die Pyrosalze, dass dagegen bei hoher Temperatur die dreibasischen Salze sehr beständig sind; es ist daher anzunehmen, dass die natürlich vorkommenden Vanadate, die fast alle dreibasisch sind, sich bei einer hohen Temperatur gebildet haben. Die Pyrovanadate werden in wässriger Lösung durch Kohlensäure unter Bildung von Metavanadaten zersetzt. Hieraus folgt, dass die Beständigkeit der drei Reihen von Vanadaten bei gewöhnlicher Temperatur in nachstehender Folge abnimmt: 1) Metavanadate, 2) Pyrovanadate, 3) Orthovanadate, während bei den Phosphaten bekanntlich das Umgekehrte der Fall ist. (*Proc. Roy. Soc. XVIII. 316*; *Ann. Chem. Pharm. VIII. Suppl. 95.*)

Ueber Ozon und Antozon,

von

CARL ENGLER u. OTTO NASSE.

Die Versuche der Vff. hatten den Zweck zu entscheiden, ob wirklich ausser dem Ozon noch eine, wie SCHÖNBEIN, HOUZEAU, MEISSNER u. A. annehmen, dritte allotropische Modification des Sauerstoffes existire, welche man mit dem Namen Antozon zu bezeichnen pflegt. Dieser Körper soll hauptsächlich nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt werden können: 1) nach SCHÖNBEIN und HOUZEAU durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Bariumsuperoxyd und 2) nach MEISSNER zugleich mit Ozon durch Elektrisirung des Sauerstoffes mittels des Inductionsfunkens. Die Vff. haben zunächst den letzteren Weg der Darstellung gewählt.

Wenn elektrisirter Sauerstoff eine concentrirte Lösung von Jodkalium durchströmt, welche nach MEISSNER das Ozon und nicht das Antozon absorbirt, und wenn man den Gasstrom nachher in Wasser leitet, so soll sich die Gegenwart von Antozon durch die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd und durch das Auftreten von Nebeln kund thun, welche über der Oberfläche des Wassers auftreten. MEISSNER nimmt an, dass das sog. Antozon sich zugleich mit dem Ozon bei der Elektrisirung gebildet habe, während BABO, welcher übrigens diese Versuche bestätigt, der Ansicht ist, dass es erst in dem Augenblicke entsteht, in welchem das Ozon durch das Jodkalium absorbirt wird. Die folgenden Versuche bestätigen die Richtigkeit dieser letzten Ansicht.

Wenn man zwischen die Lösung des Jodkaliums und das Wasser, über welchem die Nebel auftreten sollen, eine 30 Centim. lange und 1 Centim. weite Glasröhre, welche mit Stücken von Zinknatrium gefüllt ist, einschaltet, so erfolgt die Nebelbildung in anscheinend unvermindertem Grade. Diese Legirung vermag daher das Antozon nicht zu absorbiren. Wenn man nun aber die Röhre mit dem Zinknatrium unmittelbar nach der v. Babo'schen Röhre (in welcher die Elektrisirung des Sauerstoffes erfolgt) einschaltet, so verschwindet der Geruch und die Reaction des Ozons und zu gleicher Zeit auch die des Antozons. Wenn man andererseits das Gas, welches die Jodkaliumlösung passirt hat, durch eine 1,8 Meter lange, mit Chlorcalcium gefüllte Röhre leitet, so verschwindet das Antozon vollständig; das Vermögen, Nebel zu bilden, ist vernichtet. Durch dieselbe Röhre lässt sich aber Ozon ohne die geringste Veränderung hindurch leiten. Wenn man nun diese Röhre nach der Babo'schen Röhre einschaltet, um dadurch das Antozon, welches hier entstanden sein könnte, zu absorbiren und nur das Ozon hindurch zu lassen, wenn man ferner das Gas hiernach durch Jodkalium leitet, so besitzt es nachher trotzdem die Fähigkeit, über Wasser Nebel zu bilden und zwar ebenso stark wie vor der Einschaltung des Chlorcalciumrohres. Also entsteht das Antozon nicht zugleich mit dem Ozon bei der Elektrisirung, sondern es kann sich erst in dem Augenblicke bilden,

in welchem das Ozon zerstört wird. Allein dieser Satz darf nicht ohne Weiteres umgekehrt werden, d. h. es bildet sich *keineswegs* stets, wenn Ozon zerstört wird, Antozon. Wird z. B. das Ozon durch Zinknatrium oder durch Natriumamalgam oder durch Jod zerstört (die einzigen bis jetzt bekannten Körper, welche ohne Mitwirkung von Wasser das Ozon zerstören können), so tritt kein Antozon auf. Zwar tritt bei der Einwirkung von Ozon auf trockenes Jod ein Stoff auf, der mit Wasserdampf Nebel bildet, allein dieser besteht nicht aus Antozon, sondern aus Jodsäure, wovon man sich leicht dadurch überzeugen kann, dass man das Gas, welches aus dem mit Jod angefüllten Gefässe heraustritt, bevor es mit Wasser in Berührung kommt, über eine kurze Schicht mit Stücken geschmolzenen Kalihydrates leitet: dann bildet das Gas nämlich keine Nebel mehr. Hiernach findet die Bildung von Antozon nur dann statt, wenn Ozon bei Gegenwart von Wasser zerstört wird. In diesem Falle kann, wie Meissner gezeigt hat, je nach der Concentration der Lösung, welche die Zersetzung bewirkt, der Nebel unmittelbar über dieser Lösung, oder, wenn dieselbe zu concentrirt war, erst dann auftreten, wenn das Gas nachher nochmals eine Wasserschicht passirt hat. Uebrigens tritt das sogenannte Antozon nicht nur bei der Einwirkung von Ozon auf leicht oxydirbare Stoffe, also in Folge einer theilweisen Oxydation der letzteren, auf, sondern es giebt auch einzelne Fälle von Bildung des Antozons, in welchen das Ozon zerstört wird, nicht indem es oxydirt, sondern indem es sauerstoffreiche Körper reducirt; z. B. Bariumsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd.

Die Umstände, unter denen sich das sogenannte Antozon bildet, in Verbindung mit der Erwägung, dass es gewissen Körpern gegenüber ausserordentlich oxydirende Eigenschaften besitzt (es soll Wasser in Wasserstoffsuperoxyd verwandeln, was das Ozon selbst nicht thut), während es doch die Nitrite, das Jodkalium und die Pyrogallussäure nicht zu oxydiren vermag (was durch Ozon mit Leichtigkeit geschieht), machen die schon von Babo und Weltzien ausgesprochene Meinung im höchsten Grade wahrscheinlich, *dass nämlich dieser Körper nichts Anderes als Wasserstoffsuperoxyd sei.* Durch folgende von dem Vf. gebrachte Thatsachen darf dies in der That als erwiesen betrachtet werden. Wenn man den elektrisirten Sauerstoff durch concentrirte Jodkaliumlösung desozonisirt und dann zunächst durch ein 1,5 Meter langes spiralig gewundenes Glasrohr leitet, so treten bei der Berührung mit Wasser die Nebel gerade so auf wie unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen. Erhitzt man dagegen die in ein Chlorzinkbad eingesenkte Glasspirale allmälig stärker und stärker, so geht die nebelbildende Eigenschaft des Gases mehr und mehr verloren, bis sie schliesslich bei 170° vollkommen verschwindet, um mit sinkender Temperatur allmälig bis zur früheren Stärke wiederzukehren. Allerdings erscheint es auffallend, dass das vollkommene Verschwinden der nebelbildenden Eigenschaft, vorausgesetzt dieselbe sei wirklich durch Wasserstoffsuperoxyd bedingt, erst bei so hoher Temperatur eintritt; allein dem gegenüber ist zu erwägen, dass schon Assmuth (1864) Wasserstoffsuperoxyd längere Zeit unzersetzt gekocht hat und Schönbein dasselbe sogar mit den Wasserdämpfen überzudestilliren vermochte, Thatsachen, die den gewöhnlichen Angaben, nach denen sich das Wasserstoffsuperoxyd sehr wenig über die Zimmertemperatur erwärmt zersetzt, vollkommen widersprechen. Dieser Versuch allein würde indess gewiss noch nicht erlauben, das Antozon für Wasserstoffsuperoxyd zu erklären, wenn nicht noch folgende Thatsachen hinzukämen. Die Vff. leiten den auf gewöhnliche Weise durch Jodkalium desozonisirten Sauerstoffstrom zunächst durch ein kurzes mit Stücken geschmolzenen Kalihydrates gefülltes Röhrchen, um das Wasser möglichst zu entfernen u. dann durch vier mit einander in Verbindung stehende Röhren, welche auf —20° abgekühlt waren. Das austretende Gas hat dann seine Eigenschaft, über Wasser Nebel zu bilden, vollständig verloren und man findet in den Röhren Tropfen einer Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxydes besitzen. Noch könnte endlich als ein Einwand hiergegen der Umstand angesehen werden, dass es schwer ist, das sogenannte Antozon zu entfernen, indem man den Gasstrom über Substanzen leitet, die im Stande sind, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, wie z. B. Natriumamalgam und Mangansuperoxyd. Allein diese Schwierigkeit erklärt sich dadurch, dass das sogenannte Antozon mit einer sehr grossen Menge eines fremden Gases gemischt ist, und es ist ja bekannt, wie schwierig es ist, der Luft die letzten Spuren beigemengter fremder Gase zu entziehen. Uebrigens lässt sich nachweisen, dass das Antozon dennoch verschwindet, wenn nur die Berührung mit jenen Substanzen lange genug fortgesetzt ist. Hiernach existirt also das sogenannte Antozon nicht, sondern das, was frühere Forscher so nannten, und wofür Meissner noch den Namen Atmizon eingeführt hat, ist nichts Anderes als Wasserstoffsuperoxyd. Die Bildung und das Verhalten desselben bei dem besprochenen Versuche lassen sich in folgender Weise erklären. Wenn die Ozonmoleküle bei Gegenwart von Wasser gespalten werden, so können von den frei werdenden Sauerstoffatomen einige an das Wasser treten und Wasserstoffsuperoxyd bilden. Da nun aber mit dem Ozon ein grosser Ueberschuss von gewöhnlichem neutralen Sauerstoffe durch die betreffende Lösung hindurch geht, so kann durch diesen ein Antheil des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes mit fortgeführt werden. Dieses Wasserstoffsuperoxyd hat das Bestreben, Wasser aufzunehmen und bildet deshalb Bläschen, Dampf oder Nebel, sowie es

in eine Atmosphäre gelangt, in welcher es eine hinreichende Menge von Wasserdampf vorfindet. Es erklärt sich hieraus auch die eigenthümliche Erscheinung, dass über verdünnten Lösungen wegen der bedeutend stärkeren Tension die Nebel unmittelbar, über concentrirten gar nicht, vielmehr erst dann auftreten, wenn man den Gasstrom durch oder über Wasser leitet.

Die Vff. haben ihre Untersuchungen auch auf die Natur des Gases ausgedehnt, welches in dem durch concentrirte Schwefelsäure aus Bariumsuperoxyd entwickelten Sauerstoffe enthalten ist und welches zuerst durch Houzeau als Ozon, später von Schönbein als Antozon bezeichnet wurde. Ihre Untersuchungen thun dar, dass dieser Sauerstoff beide letztgenannten Substanzen, d. h. Ozon und Wasserstoffsuperoxyd enthält. Die gleichzeitige Gegenwart dieser beiden Körper steht nicht in Widerspruch mit der Angabe, dass sich beide wechselseitig zersetzen; denn die bis jetzt für diese wechselseitige Zersetzung angeführten Thatsachen bestätigen zugleich, dass zur vollständigen Zersetzung eine länger dauernde Berührung nöthig ist.

Die Theorie von der Identität des Antozons mit dem Wasserstoffsuperoxyde verträgt sich natürlich nicht mit der geistreichen Hypothese Schönbein's über die Existenz der Ozonide und Antozonide. Die Ozonide sollen bei Abscheidung ihres Sauerstoffes Ozon, die Antozonide dagegen Antozon liefern, und umgekehrt sollen aus Ozon die Ozonide und aus Antozon die Antozonide entstehen. Ferner sollen jene mit Salzsäure Chlor, diese dagegen kein Chlor entwickeln, und endlich sollen weder Ozon auf Ozonide, noch Antozon auf Antozonide und umgekehrt unter Entwickelung von gewöhnlichem Sauerstoffe einwirken. Allein alle drei Unterschiede sind hinfällig; denn selbst angenommen, es gäbe zwei in ihren Eigenschaften von dem gewöhnlichen Sauerstoffe verschiedene Modificationen des letzteren, so wäre doch nicht einzusehen, wie diese Modificationen ihre durch die verschiedene Verdichtung u. s. w. bedingten Eigenthümlichkeiten auf die Verbindungen, welche sie bilden, übertragen sollten, da nach Allem, was wir über die chemischen Erscheinungen wissen, angenommen werden muss, dass die Moleküle der Elemente, sobald sie in Reaction treten, zuerst in ihre Atome zerfallen und erst diese letzteren in Verbindung treten. Ferner haben bereits Brodie und Weltzien nachgewiesen, dass Salzsäure unter Umständen mit Bariumsuperoxyd ebenfalls Chlor entwickelt, und die Vff. selbst haben die Beobachtung gemacht, dass concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd beim Vermischen mit concentrirter Salzsäure Chlor giebt, welches am Geruche und an der Bläuung der Jodkaliumstärke zu erkennen ist. Endlich wird auch die letzte Unterscheidung dadurch hinfällig, dass, wie Balard schon vor längerer Zeit beobachtet hat, unterchlorige Säure mit Bleisuperoxyd gewöhnlichen Sauerstoff giebt und dass, wie ebenfalls bekannt, auch Wasserstoffsuperoxyd und Bariumsuperoxyd miteinander Sauerstoffgas geben; unterchlorige Säure und Bleisuperoxyd aber sind sogenannte Ozonide, Wasserstoffsuperoxyd und Bariumsuperoxyd dagegen sind Antozonide. (*Ann. Chem. Pharm. CLIV. 215.*)

Ueber die Einwirkung von Wasser auf Eisen u. von Wasserstoff auf Eisenoxyd,

von

H. St. Claire-Deville.

Der Apparat, welchen der Verf. zu seinen Versuchen benutzte, bestand der Hauptsache nach aus einer Röhre von Glas oder Porcellan, die metallisches Eisen enthielt und einerseits mit einem Manometer und einer Sprengel'schen Luftpumpe, andererseits mit einer Retorte verbunden war, welche Wasser von bestimmter Temperatur enthielt. Der Apparat diente auch zu den Reductionsversuchen, indem man an

Stelle des Eisens magnetisches Eisenoxyd brachte, welches durch Einwirkung von Wasser auf Eisen dargestellt war und anstatt der Wasserretorte einen Wasserstoffentwickelungsapparat benutzte. Man beobachtete die Spannung des Gases, sobald dieselbe bei unveränderter Temperatur constant geworden war. Da die Spannkraft des Wasserdampfes durch die Temperatur des in der Retorte enthaltenen Wassers, welche stets niedriger war, als in allen übrigen Theilen des Apparates, gegeben war, so war es leicht, aus dem Gesammtdrucke des Gases die Spannung des trocknen Wasserstoffgases zu berechnen. Was diesen Versuchen einen grossen Werth verleiht, das ist die genaue Bestimmung und die Constanz derjenigen Temperaturen, auf welche die Röhre, innerhalb deren die chemische Reaction von Statten ging, jedesmal gebracht wurde. Letzteres geschah bei niedriger Temperatur in einem Oel- oder einem Quecksilberbade und für die Temperaturen 330, 440, 860 und 1040° durch Einführung der Röhre in Gefässe mit siedendem Quecksilber, Schwefel, Cadmium oder Zink. Noch höhere Temperaturen, welche bis zu dem Schmelzpunkte des Eisens gingen, wurden durch directes Erhitzen der Röhren in der Flamme einer Lampe mit Mineralöl erhalten. Es geht aus den Untersuchungen Deville's hervor, dass die Quantität metallischen Eisens, die der Einwirkung des Wasserdampfes unterworfen ist, oder diejenige des Eisenoxydes, welche mit Wasserstoff in Berührung sich befindet, keinerlei Einfluss auf das Gesammtresultat der Reaction ausübt. Welches auch die relativen Mengen dieser Körper waren, so gelangte man doch immer zu demselben Gleichgewichte in der Spannung des Wasserstoffes und des Wasserdampfes, sobald die Temperatur dieselbe war (*vergl. C.-Bl. 1870. 385*). Dieser Gleichgewichtszustand ist bei einer bestimmten Temperatur derselbe, mag man Wasserdampf auf Eisen oder Wasserstoff auf Eisenoxyd einwirken lassen.

Die Zersetzung des Wassers durch das Eisen beginnt bei 150°; allein hier erst mit ausserordentlicher Langsamkeit. Bei 200° erreicht sie ihre Grenze nach mehrtägigem ununterbrochenen Erhitzen; aber in dem Maasse, als die Temperatur steigt, wird auch die Reaction beschleunigt. Die Spannung wird bei 360° schon nach einigen Stunden, bei 860° in weniger als einer Stunde und bei einer dem Schmelzpunkte des Eisens nahe liegenden Temperatur schon nach einigen Minuten constant. Die Absorption des Wasserstoffes durch das Eisenoxyd ist ebenfalls um so langsamer, je niedriger die Temperatur ist.

Ein anderes mehr unerwartetes Resultat ist, dass das Eisen, je höher es erhitzt wird, um so weniger Wasser zersetzt. In einer Versuchsreihe, bei welcher die Temperatur des Wassers 0°, folglich die Spannung des Dampfes 4,6 Millim. betrug, erhielt man folgende Resultate:

Temperatur	des	Eisens	200°	Spannung	des	trocknen	Wasserstoffes	95,5 Mm.
"	"	"	265°	"	"	"	"	64,2 "
"	"	"	360°	"	"	"	"	40,4 "
"	"	"	440°	"	"	"	"	25,8 "
"	"	"	860°	"	"	"	"	12,8 "
"	"	"	1040°	"	"	"	"	9,2 "
"	"	"	1600°	"	"	"	"	5,1 "

Wenn man die Temperatur des Wassers in der Retorte und dadurch die Elasticität des Dampfes steigert, so nimmt auch die Spannung des Wasserstoffes zu, aber nicht in demselben Verhältnisse. Je höher die Temperatur des Eisens ist, um so weniger gross ist die Zunahme der Spannung des Wasserstoffes, verglichen mit der des Wasserdampfes. Um die Veränderungen, welche diese gegenseitigen Verhältnisse erleiden, übersichtlich darzustellen, stellen wir die Resultate des Vf's. paarweise so zusammen, dass die erste Reihe sich auf eine Wassertemperatur von 0° und die zweite auf eine wenig erhöhte, zwischen 10,6° und 19° liegende bezieht. Diese Tabelle giebt an: 1) die Temperatur des Eisens für jedes Versuchspaar; 2) für jedes Versuchspaar a) die Spannung des Wasserdampfes e und e′, sowie die Spannung des

trocknen Wasserstoffes h und h'; 3) das Verhältniss $r = \frac{h}{e}$ u. $r' = \frac{h'}{e'}$, die Spannung des Wasserstoffes zu der des Wasserdampfes; endlich 4) das Verhältniss $\varrho = \frac{r'}{r}$, welches ein Ausdruck für die Veränderung ist, die die relativen Mengen des Wassers und Wasserdampfes erleiden, wenn die Spannung des letzteren sich ändert, während die Temperatur des Eisens unverändert bleibt:

Temperatur des Eisens	Tension des Wasserdampfes e	Tension des trocknen Wasserstoffes h	Verhältniss der Spannungen $r = \frac{h}{e}$	Verhältniss $\varrho = \frac{r'}{r}$
200°	4,6	95,9	20,848	0,965
	9,7	195,3	20,134	
265°	4,6	64,2	13,956	1,073
	15,7	235,1	14,974	
360°	4,6	40,4	8,783	0,915
	9,5	76,3	8,031	
440°	4,6	25,8	5,609	1,022
	10,1	57,9	5,732	
860°	4,6	12,8	2,783	0,661
	13,1	23,9	1,838	
860°*	4,6	12,8	2,783	0,656
	12,7	23,2	1,827	
1040°	4,6	9,2	2,000	0,752
	12,7	19,1	1,504	
1040°*	4,6	9,4	2,043	0,667
	12,7	17,3	1,362	
1600°	4,6	5,1	1,109	0,647
	13,3	11,7	0,718	

DEVILLE bemerkt, dass diese Resultate sich durch eine sehr einfache mathematische Formel ausdrücken lassen, welche er entwickeln wird, sobald er über eine hinreichend grosse Zahl von Versuchen gebieten kann, um die Constanten mit der genügenden Genauigkeit bestimmen zu können.

Es ist merkwürdig, dass bis zur Temperatur von 440° das Verhältniss der Spannkraft des Wasserdampfes und des Wasserstoffes nur von der Temperatur des Eisens und gar nicht von der absoluten Menge des Wasserdampfes abzuhängen scheint, während bei höherer Temperatur diese Proportionalität nicht mehr aufrecht erhalten bleibt. Aber es ist klar, dass man die Spannkraft des Wasserdampfes innerhalb sehr weiter Grenzen variiren lassen müsste, um zu erkennen, ob diese Relationen bestehen bleiben. (*C. r. LXX. 1105. 1201. u. LXXI. 30; Arch. sc. phys. nat. XXXVIII. 365.*)

---

* Die beiden mit * bezeichneten Versuche wurden ausgeführt, indem man Eisenoxyd durch Wasserstoff reducirte, während bei allen übrigen Wasserdampf auf metallisches Eisen einwirkte.

Zur chemischen Erkennung der Zeugfarben;

von

W. Stein.*

IV. Die grünen Farben.

Die grünen Farben lassen sich nach ihren Hauptbestandtheilen in 3 Hauptgruppen bringen, welche heissen können: 1. *Anilingrün* (Pikrinsäure, auch Anilingelb enthaltend); 2. *Carmingrün*. Neben Indigcarmin findet sich darin Pikrinsäure, Pikringrün, Gelbholz (Gelbholzgrün), Wau (Waugrün) und Curcuma (Curcumagrün); 3. *Küpengrün*. Es enthält entweder Küpenblau allein oder Küpenblau und Indigcarmin und in der Regel nur Gelbholz. Ausser den zu diesen Hauptgruppen gehörigen Farben kommen auch solche aus Anilinblau und Pikrinsäure vor und der Indigcarmin ist wohl bisweilen durch Holzblau (vergl. die blauen Farben) theilweise ersetzt. Cyaneisenblau ist dem Vf. als Bestandtheil grüner Farben nicht vorgekommen. Nach der bei den blauen Farben gegebenen Anleitung ist es indessen leicht, die drei genannten Varietäten zu erkennen.

Man koche mit einer mässig concentrirten Lösung von Cyankalium.

I. Das Grün wird bräunlich-gelb, braun, braungelb oder gelb. *Man mische die Flüssigkeit unmittelbar nach dem Kochen mit dem doppelten Vol. Wasser u. setze schwefelsaure Thonerde zu, bis ein reichlicher Niederschlag entstanden ist* (ein Ueberschuss ist zu vermeiden, weil der entstandene Niederschlag sich darin wieder auflöst), *der abfiltrirt und gewaschen wird.*

- 1) Das Filtrat ist gelb oder röthlich . . . . . . *Anilingrün.*
- 2) Das Filtrat ist blau . . . . *Carmingrün.*
  - a) Der Niederschlag von I. ist nach dem Auswaschen farblos . . . . *Carminpikringrün.*
  - b) Der Niederschlag ist nach dem Auswaschen gelb gefärbt. *Man löse den gelben Niederschlag auf dem Filter in Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und filtrire.*
    - α) Das Filtrat fluorescirt grün . . . . . *Gelbholz.*
    - β) Es fluorescirt nicht. *Man erwärme eine frische Probe mit Weingeist, setze Borsäure und Salzsäure zu.*
      - aa) Die Flüssigkeit färbt sich rosa . . *Curcuma.*
      - bb) Die Flüssigkeit färbt sich nicht . . *Wau.*

II. Das Grün geht in Braungrün oder Gelbgrün über oder wird kaum verändert. *Man verfährt wie unter I. angegeben.*

- 1) Das Filtrat ist farblos, der Niederschlag gelb . *Reines Küpengrün.*
- 2) Das Filtrat ist blau gefärbt . . . . *Küpencarmingrün.*
  - a) Der Niederschlag ist ungefärbt . . . . . *Carminpikringrün.*
  - a) Der Niederschlag ist gelb gefärbt . . . . *Carminpflanzengrün.*
    Die weitere Behandlung ist wie in I. 2, b.

Diese Resultate werden durch folgende Versuche bestätigt.

1) *Anilingrün* (Jodgrün und Aldehydgrün). Solche Anilingrüne, welche Pikrinsäure enthalten,

---

*) Fortsetzung von C.-Bl. 1870. 569.

färben sich beim Kochen mit Wasser oder schwachem Weingeiste zuerst gelb, später grünlich-gelb. Die Flüssigkeit zeigt dann mit Cyankalium das Verhalten einer Pikrinsäurelösung. Direct mit Cyankalium und Wasser erwärmt, wird die Farbe in Braun bis Rothbraun umgewandelt. Schwefelammonium verwandelt diese Grüne in Orangeroth. Beim Auswaschen bleibt letztere Farbe in der Hauptsache unverändert. Die Flüssigkeit hat einen stark rothen Ton angenommen, der durch Kochen noch verstärkt wird. *Reine Anilingrüne* färben sich mit Wasser entweder gar nicht oder blaugrün bis blau; noch stärker mit Weingeist, wobei die Farbe abgezogen wird. Cyankaliumlösung entfärbt oder verändert die Farbe in Gelb, was durch fortgesetztes Auswaschen fast farblos wird. Essigsäurehydrat zieht Aldehydgrün mit schön blaugrüner Farbe ab. Die Flüssigkeit wird beim Uebersättigen mit Ammoniak bis zu Blassbläulich entfärbt; kohlensaures Natron entfärbt in viel geringerem Grade. Jodgrün wird durch Essigsäurehydrat mit stark blaugrüner Farbe abgezogen (der Stoff wird deutlich entfärbt, aber gelbgrün). Ammoniak entfärbt die blaue Lösung nicht. Schwefelammonium entfärbt Aldehydgrün schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch, so dass der Stoff in der Flüssigkeit fast farblos erscheint. Beim Auswaschen mit Wasser nimmt er wieder eine blaugrüne Farbe an. Die Flüssigkeit erfährt, auch beim Kochen, keine Farbenveränderung. Jodgrün wird kalt in Orangegelb verändert, welches beim Auswaschen in Strohgelb übergeht. Die Farbe der Flüssigkeit nimmt beim Kochen einen nur schwachen röthlichen Ton an. Directe Anilingrüne (gleichviel, ob sie Pikrinsäure enthalten oder nicht) erkennt man übrigens sofort auch daran, dass sie, mit Wasser und etwas Salzsäure erwärmt, gebleicht werden. Bei Gegenwart von Pikrinsäure färbt sich die Flüssigkeit gelb.

2) *Carmingrün.* Die Gegenwart des Indigcarmins ist durch die in der Tabelle unter II. angeführte Farbe des Filtrats nachgewiesen. Zu constatiren bleiben daher nur: a) *Pikrinsäure.* Man zerstört durch Chlorwasser oder Chlorkalklösung das Indigblau, wäscht aus und weist durch Cyankalium oder Schwefelammonium die Pikrinsäure nach. b) *Gelbholzfarbstoff.* Es muss bemerkt werden, dass der unter II. b der Tabelle erwähnte Thonerdeniederschlag bei Gegenwart von Gelbholzgelb bisweilen kaum gefärbt erscheint. Im Uebrigen ist auf das zu verweisen, was bezüglich desselben bei den gelben Farben angeführt wurde. c) *Waufarbstoff.* Auf die Anwesenheit dieses Farbstoffes ist nur durch sein negatives Verhalten zu schliessen. Man theilt den nach II. b erhaltenen Thonerdeniederschlag in zwei Theile, löst den einen in verdünnter Schwefelsäure, den anderen in Essigsäurehydrat. Wenn beide Lösungen keine Fluorescenz zeigen, so ist auf Waugelb (oder Quercitron) zu schliessen. Fluorescirt dagegen die essigsaure Lösung, so deutet dies auf Flavin oder Rhamnusfarbstoff hin. d) *Curcumafarbstoff.* Für diesen ist das in der Tabelle unter IV. angegebene Verhalten am meisten charakteristisch. Ueberdies färben Schwefelammonium, ebenso wie Ammoniak, ein solches Grün auffällig braunroth.

3) *Küpengrün.* Enthält gewöhnlich Gelbholz, welches wie angegeben erkannt wird. Zur Bestätigung des Küpenblaues wird mit Cyankalium gekocht, gut ausgewaschen und getrocknet, zuletzt mit Chloroform geschüttelt (vergl. die blauen Farben).

4) *Küpencarmingrün.* Der gelbe Bestandtheil wird wie unter 2, ebenso der Indigcarmin und das Küpenblau, wie soeben angeführt, nachgewiesen.

Anhangsweise berichtet der Verf. noch über das gemischte Anilingrün, sowie über Cyaneisengrün, Chromgrün und Schweinfurter Grün.

1) *Anilinblau mit Pikrinsäure.* Man kocht mit Wasser oder Weingeist aus, dampft zur Trockne ab und behandelt den trockenen Rückstand mit kaltem Wasser. Dieses löst (auch wenn lösliches Anilinblau vorliegt) nur die Pikrinsäure, die auf bekannte Weise nachgewiesen wird. Der blaue Rückstand löst sich in Weingeist und hinterlässt einen Rückstand, der sich gegen Schwefelsäure und Natron wie Anilinblau verhält (vergl. die blauen Farben); er wird durch Kochen mit Kupferchlorid nicht gebleicht.

2) *Cyaneisengrün.* Diese Art von Grün ist dem Vf., wie schon erwähnt, an käuflichen Stoffen noch nicht vorgekommen, sie lässt sich aber leicht und sicher durch die folgenden Versuche feststellen. Man erwärmt mit Sodalösung, giesst die Flüssigkeit ab und mischt Eisenchlorid und dann Salzsäure bis zu schwach saurer Reaction zu. Die Flüssigkeit nimmt eine grünliche Farbe an und setzt nach einiger Zeit Berlinerblau ab. Der mit Sodalösung behandelte Stoff wird mit einer Mischung von Chlorkalklösung und Chlorwasser erwärmt und, nach einigem Stehen damit, gut ausgewaschen. Bringt man nun Schwefelammonium damit zusammen, so wird er schwarz werden, und nach Entfernung des Schwefelammoniums durch Auswaschen geht die schwarze Farbe durch eine schwach angesäuerte Ferridcyankaliumlösung in Blau über.

3) *Chromgrün.* Dieses lässt sich am leichtesten durch Einäschern des Stoffes und Behandlung der Asche in der Perle mit dem Löthrohre erkennen. Um es auf nassem Wege nachzuweisen, verfährt man folgendermassen: Man kocht die Probe mit Chlorkalklösung; dadurch wird sie gewöhnlich entfärbt, während die Flüssigkeit eine gelbe Färbung annimmt. Man übersättigt diese mit Essigsäure, erwärmt zur Verjagung des Chlors und setzt Bleiessig zu. Dadurch entsteht ein gelber Niederschlag.

4) *Schweinfurter Grün* (überhaupt Arsenikgrün) wird leicht erkannt, wenn man den Stoff mit Aetzammoniak digerirt. Dadurch geht das Grün zuerst in Blau über; nach und nach färbt sich die Ammoniakflüssigkeit blau, während der Stoff sich entfärbt. Erwärmen beschleunigt die Veränderung. Behandelt man eine zweite Probe mit Wasser, in dem etwas salpetersaures Silberoxyd ge-

löst ist und setzt so viel Aetzammoniakflüssigkeit hinzu, bis der zuerst entstehende Niederschlag beim Schütteln aber wieder verschwindet, so geht die grüne Farbe in Gelb oder Braungelb über. Wenn man endlich den Stoff mit wenig Wasser und einigen Tropfen Natronlösung erhitzt, so scheidet sich rothes Kupferoxydul ab. (*Pol. Centralbl. XXIV. 1209.*)

Ueber die Fabrication von Aetzbaryt,

von

A. Rosenstiehl.

Das Verfahren zur Darstellung von Aetzbaryt, welches Rosenstiehl vorschlägt, gründet sich auf die Zersetzung des Schwefelbariums durch Zinkoxydhydrat. Die fremdartigen Stoffe, welche hierbei nothwendig oder zufällig zugegen sind, stammen aus dem Zinkoxydhydrat: überschüssiger Kalk, kohlensaurer Kalk, Eisenoxyd, Thonerde, kohlensaures Zinkoxyd, Zinkoxychlorid, Chlorcalcium (von unvollständiger Auswaschung des Zinkoxydhydrates), Schwefelzink und Zinkoxyd; aus dem rohen Schwefelbarium: überschüssige Kohle. Die Wirkungen dieser Substanzen bei der Reaction werden vom Vf. einzeln besprochen: überschüssiger Kalk verringert die Ausbeute nicht und veranlasst nur, dass bei der Regeneration des Zinkoxydhydrates mehr Salzsäure verbraucht wird. Kohlensaurer Kalk erleidet bei längerem Kochen mit kaustischem Baryte keine merkliche Zersetzung. Eisenoxyd und Thonerde bilden mit Baryt unlösliche Verbindungen, wodurch Verlust bedingt wird. Kohlensaures Zinkoxyd zersetzt sich mit Schwefelbarium zu Schwefelzink und kohlensaurem Baryt, ist also zu vermeiden. Zinkchlorid und Chlorcalcium geben Chlorbarium, bedingen also ebenfalls Verlust. Schwefelzink und Zinkoxydhydrat verbinden sich weder mit Baryt noch mit Schwefelbarium. Kohle veranlasst einen erheblichen Verlust, indem sie Baryt hartnäckig zurückhält.

1) *Beschreibung des Verfahrens.* Die Lösung des Schwefelbariums wird mit Zinkoxyd gekocht und die Mischung dann mit kochendem Wasser erschöpft, um den Baryt von dem Schwefelzinke zu trennen. Um aus letzterem das Zinkoxyd zu regeneriren, löst man es in Salzsäure auf und fällt die so erhaltene Flüssigkeit mit Kalkmilch; aus dem bei Auflösung des Schwefelzinks entweichenden Schwefelwasserstoffe wird der Schwefel gewonnen.

Darstellung des Schwefelbariums aus Schwerspath. In einer verticalen Röhre, die inmitten eines Ofens steht, wird das Gemenge aus Schwerspath und Kohle erhitzt, so dass die Röhre ihrer ganzen Länge nach glühend wird. Unten ist dieselbe mit einem Schieber versehen, durch welchen das fertige Schwefelbarium in ein Gefäss fällt, in dem es bei Abschluss der Luft erkaltet. Die Röhre wird dann aufs Neue beschickt. Die Mischung aus Schwerspath und Kohle ist ein schlechter Wärmeleiter, deshalb darf die Röhre bei cylindrischem Querschnitte nicht über 15 Centim. weit sein. — *Darstellung des Zinkoxyds.* Eine Lösung von Chlorzink wird mit Kalkmilch in geringem Ueberschusse am besten bei Siedehitze versetzt. Wird nicht genug Kalk angewendet, so entsteht ein unlösliches Oxychlorid; der Niederschlag wird durch Decantiren gewaschen. — *Darstellung des Baryts.* Man erkitzt die Mischung von Zinkoxyd und Wasser zum Kochen, bringt das rohe Schwefelbarium in äquivalenten Mengen nach und nach hinzu, setzt das Kochen bis zur vollständigen Entschwefelung des Bariums (circa $^1/_2$ Stunde) fort. Um die Beendigung der Reaction zu erkennen, wendet man das von Mohr in seiner Titrirmethode S. 377 angegebene Verfahren an. Nach der Entschwefelung lässt man absetzen und decantirt. Die erste Lauge ist krystallisirbar; der Absatz wird mit gekochtem heissen Wasser durch Decantiren gewaschen.

2) *Versuche über die Regeneration des Zinkoxydes und die Gewinnung des Schwefels aus dem Schwefelzinke.* Es wurden 3 Wege probirt, nämlich: a) Rösten des Schwefelzinkes, b) Auflösen des Schwefelzinkes in Salzsäure und c) Auflösen einer Mischung von Schwefelzink und unterschwefligsaurem Zinkoxyd in Salzsäure. Ad a) Die hierauf bezüglichen Versuche hat Rosenstiehl gemeinschaftlich mit Scheurer-Kestner und zwar unter vollständig technischen Verhältnissen ausgeführt. Getrocknetes Schwefelzink wurde auf einer schwach concaven thönernen Platte in einen zum Verbrennnen von Schwefelkies dienenden in voller Thätigkeit befindlichen Ofen gebracht, so dass es bei starkem Erhitzen der Einwirkung der Luft ausgesetzt war. Der Rückstand bestand aus 61,65 Zinkoxyd, 31,51 Schwefelsäure, 6,54 schwefelsaurem Baryt. Der Schwefel ist also nicht vollständig als schweflige Säure entwichen. Obige Zahlen entsprechen nahezu dem Atomverhältnisse 2 Zinkoxyd: 1 Schwefelsäure. Die Schwefelsäure bildet also mit dem Zinkoxyde ein basisches Salz von der Formel $2ZnO,SO_3$. Diese Masse ist ganz

unlöslich in Wasser, woraus hervorgeht, dass sie ein Gemenge von Sulphid und neutralem Sulphat ist. Dieses basische Salz wird auch von Salzsäure in der Kälte fast gar nicht angegriffen; nur von einem grossen Ueberschusse heisser Salzsäure wird es gelöst. Das Rösten ist demnach zur Regeneration des Zinkoxydes nicht anwendbar. — Ad b) Das Schwefelzink löst sich zwar sehr leicht in Salzsäure, allein aus dem dabei entweichenden Schwefelwasserstoffe lässt sich im Grossen der Schwefel mit Vortheil nicht wiedergewinnen, wie eine lange und kostspielige Erfahrung die Praktiker gelehrt hat. Der Schwefelwasserstoff nämlich, obschon anscheinend sehr leicht verbrennlich, ist doch zur regelmässigen Production von schwefliger Säure, wie z. B. der normale Betrieb der Bleikammern sie erfordert, ganz ungeeignet. Hiernach bleibt nur übrig, dass man den Schwefel als solchen aus dem Schwefelwasserstoffe zu gewinnen sucht. Hierzu kann die Reaction $2\,HS + SO_2 = 2\,HO + 3\,S$ dienen. Infolge einer secundären Reaction entsteht ausserdem eine gewisse Menge Pentathionsäure, welche um so geringer ist, je trockener die Gase sind. Eine zweite zu beobachtende Bedingung ist, dass man das Schwefelwasserstoffgas in geringem Ueberschusse erhält; unter diesen Umständen wird die Menge der Pentathionsäure auf ihr Minimum reducirt. Dieses Verfahren erfordert nun die Darstellung von schwefliger Säure, und zwar kann man hierzu nicht die durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelkies an der Luft erhaltene schweflige Säure benutzen, weil der beigemengte Stickstoff und Sauerstoff die Wirkung zu sehr verlangsamt; deshalb muss man reine schweflige Säure anwenden, mit der der Process sehr gut von Statten geht. Man erhält den Schwefel dann in Form einer adhäsiven elastischen Masse von schöner gelber Farbe. Ueber die Erzeugung reiner schwefliger Säure s. u. — Ad c) Um sich ein Gemenge von Schwefelzink und unterschwefligsaurem Zink zu verschaffen, verfuhr Rosenstiehl auf folgende Weise: Schwefelzink wurde in Wasser vertheilt und der Einwirkung der aus einem Schwefelkiesofen kommenden Gase ausgesetzt, die Mischung befand sich in einem liegenden Fasse, welches mit einem Rührer versehen war. Die Absorption der schwefligen Säure ging leicht von Statten. Die Operation wurde so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Mischung, mit Salzsäure zusammen gebracht, keinen Schwefelwasserstoff mehr entwickelte, sondern sich ohne Gasentwickelung auflöste. Das Schwefelzink und das unterschwefligsaure Zink waren dann in einem solchen Mengenverhältnisse vorhanden, dass der Schwefelwasserstoff, welcher beim Zusammenbringen mit Salzsäure aus dem Schwefelzink, u. die schweflige Säure, welche dabei aus dem unterschwefligsauren Zinkoxyde frei wurde, sich unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel gegenseitig zerstörten. Dieses Verfahren scheint den Anforderungen der Praxis vollständig zu entsprechen: es liefert Chlorzink und Schwefel, welche beide unmittelbar benutzt werden können. Bei Versuchen im Grossen zeigte sich aber, dass die theoretisch nöthige Menge von Salzsäure nicht ausreicht, und dass dadurch der Vortheil der Regeneration des Schwefels gänzlich verloren geht.

3) *Technische Darstellung reiner schwefliger Säure.* Für diesen Zweck wurden folgende Methoden probirt: a) Glühen von Schwefelkies mit basisch schwefelsaurem Eisenoxyd; b) Glühen von Schwefelkies mit Eisenoxyd; c) Darstellung der schwefligen Säure aus einer wässrigen Lösung derselben.

Ad a) 15 Gr. Schwefelkies (46,8 S enthaltend) und 80 Gr. basisch scwefelsaures Eisenoxyd, durch Erhitzen von Eisenvitriol an der Luft erhalten, wurden zusammen in einer thönernen Retorte geglüht und die entweichenden Gase in Natronlauge geleitet. Die Producte der Reaction waren 50,0 Gr. Rückstand in der Retorte (34,36 Eisen, 13,2 Sauerstoff, 1,2 Schwefel, 1,0 Quarz) und 44,9 verflüchtigte Stoffe (23,9 Sauerstoff, 21,0 Schwefel). Das Eisen und der Sauerstoff stehen im Rückstande im Verhältnisse der Formel Fe_3O_4; als Hauptproducte waren hiernach Eisenoxydoxydul und schweflige Säure entstanden; der Rückstand enthielt ausserdem etwas Schwefeleisen. Die Natronlauge hatte 34,6 Gr. schweflige Säure und ausserdem Schwefelsäure aufgenommen, deren Mengen $44,9 - 34,6 = 10,3$ Gr. betragen haben muss. Das Vorhandensein der Schwefelsäure zeigt, dass man mehr Schwefelkies hätte anwenden können. Dieses Verfahren dürfte praktisch anwendbar sein und man könnte das bei der freiwilligen Oxydation der Kiese entstehende basisch schwefelsaure Eisenoxyd anwenden. — Ad b) 45 Gr. Schwefelkies wurden in gleicher Weise mit 80 Gr. Eisenoxyd (Rückstand vom Rösten des Schwefelkieses) geglüht. Dabei entstand schweflige Säure und der Rückstand bestand aus Eisenoxydoxydul und $1^1/_2$ Schwefeleisen. Hätte man im Verhältniss zum Schwefelkies genug Eisenoxyd (das 21—22 fache, abgesehen vom Quarz) angewendet, so wäre ohne Zweifel eine der Gleichung $48\,Fe_2O_3 + 3\,FeS_2 = 33\,Fe_3O_4 + 6\,SO_2$ entsprechende Reaction eingetreten. Man müsste aber, wenn man diese Reaction bis zur Erzeugung von schwefliger Säure benutzen wollte, eine im Verhältnisse zur Menge der erzeugten schwefligen Säure sehr grosse Masse erhitzen und dies würde zu viel Brennmaterial erfordern. — Ad c) Wenn man Schwefel an der Luft verbrennt und den Gasstrom in einem Scrubber auf Wasser wirken lässt, so absorbirt dasselbe die schweflige Säure fast vollständig. Man kann auf diese Weise allerdings nur eine schwache Lösung von schwefliger Säure bekommen. Versuche haben ergeben, dass die gewonnene Flüssigkeit pro Liter etwa 6 Gr. Schwefel enthält. Für 100 Kilogr. Schwefel würde man also etwa 17000 Kilogr. Wasser nöthig haben. Durch Erhitzen der Lösung wird alle schweflige Säure ausgetrieben; das Erhitzen muss aber zuletzt bis zum Kochen getrieben werden. Die dabei aufzuwendende Wärme besteht aus zwei Theilen, nämlich dem Theile, welcher zum Erhitzen der Flüssigkeit auf 100° nöthig ist, und dem Theile, welcher durch Erzeugung von Wasserdampf absorbirt wird. Den letzteren

müsste man durch eine geeignete Construction des Destillirapparates möglichst wieder zu gewinnen suchen. Das zuletzt zurückbleibende siedend heisse Wasser könnte überdies zum Vorwärmen einer neuen Portion der Lösung dienen. Auf diese Weise könnte der Brennmaterialaufwand sehr gering gemacht und das schwefligsaure Gas sehr wohlfeil erlangt werden. Rosenstiehl ist überzeugt, dass, wenn man jemals dieses Gas im reinen Zustande für einen technischen Zweck nöthig haben wird, das hier angewendete Verfahren vorzugsweise in Betracht kommen wird.
(*Bull. Soc. ind. Mülh. XL. 127; Polyt. C.-Bl. XXIV. 1184.*)

Kleine Mittheilungen.

Die **Zusammensetzung der Generatorgase der** Siemen'schen **Generatoröfen** wechselt nach einem Berichte von Dr. Kosmann mit der Temperatur, bei welcher sie erzeugt werden. Nach Krans wurde in dem Gase der Glashütte zu St. Gobain gef. in 100 Vol.: 24,2 $\Theta\Theta$, 8,2 H, 2,2 ΘH_4, 4,2 $\Theta\Theta_2$ und 61,2 N, oder in 100 Gewth.: 25,888 $\Theta\Theta_2$, 0,621 H, 1,332 ΘH_4, 7,035 $\Theta\Theta_2$ und 65,124 N. Die für die Bereitung dieses Gases verwendete Kohle, auf aschefreie Substanz reducirt, bestand in 100 Th. aus 84,380 Θ, 6,168 H, 6,898 Θ und 2,551 N, und es geben 100 Th. dieser Kohle, analog der Zusammensetzung obigen Gases, folgende Gewichtsmengen der Verbindungen desselben: 155,874 $\Theta\Theta$, 42,386 Θ, 8,023 ΘH_2, 3,741 H und 392,145 N, in Summa 602,169 Gewth. Die 155,874 Gewth. Kohlenoxyd enthalten 66,803 Θ, demnach werden von den 84 p. c. in der Kohle vorhandenen Kohlenstoffes nur 66 p. c. zur Bildung von $\Theta\Theta$ verbraucht. Da der Brennwerth eines Gases abhängig von dem Verhältniss der Menge des Kohlenoxydes zu der der unverbrennlichen Gase ist u. da ersteres im Minimum 11 Gewth. auf 100 Th. des letzteren betragen darf (Percy, Eisenhüttenkunde, bearb. von H. Wedding, 2. Abth. 313), so ersieht man, indem sich die Zusammensetzung dieses Gases auf 100 Th. N.: 39,75 $\Theta\Theta$, 10,82 $\Theta\Theta_2$, 0,95 H, 2,04 ΘH_4 berechnet, dass der Heizwerth dieses Gases ein ganz beträchtlicher ist. — Schon aus den obigen Analysen ergiebt sich, dass in Folge der Vergasung des Brennmaterials ein gewisser Theil verloren geht: die bei der Umwandlung von Kohlenstoff in Kohlenoxyd im Generatorofen erzeugte Temperatur wird in zweifacher Weise verhindert: einerseits dadurch, dass sie zur Destillation der Kohlenwasserstoffe und des Wassergehaltes des Brennmaterials dient, andererseits, indem diese Gase abgekühlt werden müssen, um die theerbildenden Verbindungen zu condensiren. Bei den Siemens'schen Oefen nämlich werden die Gase aus dem Generator zuerst durch eine oft mehrere 100 Fuss lange unterirdische oder oberirdische Gasleitung geführt, in welcher der Theer möglichst vollständig abgeschieden wird. Dies ist nöthig um ein Werfen der Wechselklappen vor den Regeneratoren, in welchem die Gase mit Luft gemischt behufs der Verbrennung eintreten, zu vermeiden, und den dichten Verschluss derselben zu erhalten. Je niedriger deshalb die Temperatur geführt werden kann, bei der die Entwickelung der schweren Kohlenwasserstoffe Statt findet, desto geringer ist die entwickelte Quantität der letzteren, desto geringer auch das Quantum verlorener Wärme. Schon aus diesem Grunde erhellt die Regel, den Generator nicht zu heiss zu führen. Es sind in dem Gewölbe über dem Generatorheerde Schaulöcher angebracht, durch welche, wenn sie geöffnet werden, ein bläuliches Gas aufsteigen muss, ohne dass sich dasselbe an der Luft entflammt.

Die Grösse des Heizverlustes, welchen das Brennmaterial durch die Umwandlung von Kohlenstoff in Kohlenoxyd und Kohlensäure erleidet, berechnet sich nach Krans auf folgende Weise: 100 Th. der Steinkohle entwickeln, wenn sie vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, 862961 Wärmeeinheiten (Heizkraft der Steinkohlen); berechnet man dagegen die Wärme, welche nöthig ist, um die in der Analyse des Gases gefundenen Mengen von Kohlenoxyd und Kohlensäure zu erzeugen, so erhält man 273644 Wärmeeinheiten. Letztere Zahl durch die Heizkraft der Steinkohle dividirt, giebt $\frac{273644}{862961} = 31{,}71$ als procentigen Ausdruck der verlorenen Hitze. In der That ist dies der Verlust, der bei der Vergasung der Steinkohlen entsteht und welcher begründeter Weise als ein Uebelstand der Generatorfeuerung Siemens'scher Construction bezeichnet wird. Um denselben herabzustimmen, haben denn auch andere Ingenieure (wie Gebr. Pütsch) den Generator direct mit dem Arbeitsofen in Verbindung gesetzt, und suchen durch Vermeidung einer langen Gasleitung die Gase möglichst heiss in die Regeneratoren gelangen zu lassen. Da dieses Verfahren bei der Siemens'schen Construction der Wechselklappen vor letzteren unmöglich sein würde, so hat man eine Wechselklappe anderer Construction angebracht, welche durch die Einwirkung der hohen Temperatur nicht alterirt wird.

Die Regeneratoröfen sind aus feuerfestem Materiale gemauerte Kammern, in deren ganzen Innern feuerfeste Steine neben- und übereinander gitter-scheiterhaufenförmig so aufgestellt sind, dass sie möglichst viel Oberfläche darbieten. Jeder Ofen hat vier solcher Kammern, von denen je zwei zu einem Systeme verbunden sind. Man leitet nun zuerst durch ein solches System die abziehenden Feuergase, wodurch die Wärme derselben an die Steine abgetreten wird. Dann wird durch Um-

stellung der Wechselklappen der Strom der Feuergase durch das andere System geleitet, während durch das vorher erhitzte die Generatorgase und die Luft getrennt von einander strömen, um sich dadurch vor der Verbrennung wieder zu erhitzen. *(Z. f. B.-, H. u. Sal.-Wesen XVIII. 46.)*

Ueber das Fluorsilber; von George Gore. Das Salz wird dargestellt, indem man kohlensaures Silber mit überschüssiger wässriger Fluorwasserstoffsäure in einem Platingefässe übergiesst und mit grosser Vorsicht zur Trockne verdampft. Die beste Methode, um das Fluor darin zu bestimmen, ist in einer Platinschale eine Gemenge aus einer wässrigeu Lösung des Salzes mit einem geringen Ueberschusse vollkommen kaustischen Kalkes zur Trockne zu dampfen und dann den Rückstand so lange zu glühen, bis er keinen Gewichtsverlust mehr erleidet. Die Reaction ist hierbei: $2 AgFl + CaO = CaFl_2 + 2 Ag + O$. 19 Gewth. entweichenden Sanerstoffes entsprechen sonach 38 Gewth. zurückbleibenden Fluors. Das Fluorsilber erscheint gewöhnlich in der Gestalt gelblichbrauner Fragmente; wenn man es aber durch Schmelzen wasserfrei gemacht hat, gewinnt es das Ansehen einer schwarzen hornigen Masse, die an ihrer Oberfläche wie Atlas glänzt. Dies rührt von der Anwesenheit feiner Silbertheilchen her. Es ist sehr zerfliessend und sehr leicht löslich in Wasser (1:0,55) bei dem Auflösen wird Wärme frei und die Lösung reagirt stark alkalisch; es ist fast unlöslich in absolutem Alkohol. Die Dichte des bräunlichen Salzes ist 5,852 bei 15°. Bei langsamer Abkühlung der gesättigten Lösung tritt Uebersättigung ein und es erfolgt rasches Erstarren, wenn man in die Lösung ein Stück Platin taucht Die Lösung vermag zu krystallisiren und giebt ein hydratisches Salz. Während der Krystallisation scheidet sich ein Theil des Salzes in wasserfreiem nicht krystallinischem Zustande ab, während das krystallisirte Salz die ganze Menge des Wassers in sich aufgenommen hat. Das geschmolzene Fluorür zeigt nach langsamer Abkühlung an seiner Oberfläche Spuren von Krystallisation. Vom Sonnenlichte wird das trockene Fluorür nicht zersetzt; auch bei Rothglühhitze ist es beständig; aber im halb oder völlig geschmolzenen Zustande zersetzt es sich rasch durch die Feuchtigkeit der Luft unter Abscheidung von metallischem Silber. Durch trockene Luft wird es nicht zersetzt. Im geschmolzenen Zustande greift es die Platingefässe schwach, Silbergefässe viel stärker an. Das geschmolzene Salz scheint den elektrischen Strom mit derselben Leichtigkeit zu leiten, wie ein Metall, ohne Entwickelung eines Gases und ohne dass die Platinelektroden angegriffen werden. Durch Wasserstoff wird das Salz bei gewöhnlicher Temperatur selbst im Sonnenlichte nicht zersetzt, wohl aber bei matter Rothglühhitze. Ammoniakgas wird rasch absorbirt (bis 844 Vol.); dasselbe zersetzt das geschmolzene Salz und ebenso eine gesättigte Lösung lebhaft. Sauerstoff ist ohne Wirkung bei 15° und selbst bei Rothglühhitze. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 157.)*

Verfahren zur raschen und genauen Bestimmung des Chrom- und Eisengehaltes der Chromeisensteine; von J. Blodget Britton. 0,5 Grm. des Erzes werden fein gepulvert mit 4,0 Grm. chlorsaurem Kali und 3 Grm. Natronkalk innig gemischt und in einem bedeckten Platintiegel bei heller Rothglühhitze $1\frac{1}{2}$ Stunden lang oder noch länger geglüht. Nach dem Erkalten zerreibt man im Achatmörser, schüttet in ein Becherglas von 4 Maassunzen Inhalt, fügt 18 C.-C. heisses Wasser hinzu, kocht 2—3 Minuten lang und löst nach dem Erkalten in 15 C.-C. Salzsäure. Das Eisen ist jetzt als Oxyd, das Chrom als Säure in Lösung. Jetzt giesst man die Flüssigkeit in eine Porzellanschale (etwa 20 Maassunzen Inhalt), verdünnt auf 3 Maassunzen und versetzt mit einer frisch bereiteten Lösung von 1 Grm. reinem metallischen Eisen in verdünnter Schwefelsäure, nachdem dieselbe auf etwa 5 Maassunzen verdünnt worden ist. Die Eisenlösung muss frei von Oxyd gehalten sein. Hierauf bestimmt man mittels einer Normallösung von Chamäleon den Betrag des noch vorhandenen Eisenoxyduls und erhält durch Differenz den Betrag des durch die Chromsäure in Oxyd verwandelten Eisens. Je 1 Th. des so gebildeten Oxydes repräsentirt 0,320 metallischen Chroms oder 0,4663 Cr_2O_3. — Um den Eisengehalt des Erzes zu bestimmen, verfährt man anfangs wie oben, übergiesst aber den nach dem Glühen erkalteten Inhalt des Tiegels in einem 12″ langen und $\frac{7}{8}$″ weiten Glasrohre mit 10 C.-C. heissen Wassers, erhitzt gelinde, giesst dann 15 C.-C. Salzsäure zu, erhitzt wieder bis zum beginnenden Kochen und erhält die Flüssigkeit bis zur vollständigen Zersetzung des Erzes im Sieden; hierauf kühlt man das Rohr durch Eintauchen in kaltes Wasser ab, bringt so viel Stücke von reinem Zink (am besten schmale Streifen von Zinkblech) in die Lösung, dass alles Eisen zu Oxydul und alles Chrom zu Chromoxyd, Cr_2O_3, verwandelt wird und erhitzt bis die Bildung kleiner Bläschen von Wasserstoffgas aufgehört und das Zink sich vollständig gelöst; hierauf füllt man das Rohr mit kaltem Wasser, welches mit $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure angesäuert ist, nahezu voll, giesst den Inhalt in die Porzellanschale, setzt so viel Wasser zu bis das Ganze auf das Volumen von ungefähr 8 Massunzen gebracht ist und vollendet die Operation mit Normallösung von Chamäleon *(Chem. News XX. 266; Polyt. Journ. CXCVII. 503.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 42. **Chemisches Central-Blatt.** 19. October 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

***J. Thomsen,** Thermochemische Untersuchungen *(Poggend. Ann. CXL. 497.)* — ***L. Pfaundler,** Die Molecularwärmen der Schwefelsäurehydrate und deren Verbindungswärmen beim Mischen mit Wasser. *(Ber. ch. Ges. III. 798.)* — ***L. Pfaundler** und **H. Plater,** Die Wärmecapacität des Wassers in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums. *(Poggend. Ann. CXL. 574.)* — **Witte,** Verhältniss der spec. Wärme der Luft bei constantem Volumen zu der unter constantem Drucke. *(Poggend. Ann. CXL. 658.)* — **Böttger,** Flüssigkeit zur Erzeugung der Plateau'schen Gleichgewichtsfiguren ohne Schwere. *(Poggend. Ann. CXL. 660.)* — **O. Frölich,** Zur Theorie der Erdtemperatur. *(Poggend. Ann. CXL. 647.)* — **Bolley** hat eine *neue Methode der Nitrirung* gewisser aromatischer Substanzen in weingeistiger Lösung beschrieben, die, wenn auch nur auf eine beschränkte Zahl von Körpern anwendbar, eine leichtere und schnellere Reinigung der Producte gestattet. Nach mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol. Phenol [in Weingeist] mit 2—3 Mol. Salpetersäure am Rückflusskühler scheidet sich beim Eingiessen in Wasser ein braunrothes Oel ab, das nach einigem Stehen gelbe Krystalle absetzt, die sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser als *Dinitrophenol* (Schmelzp. 105°) erwiesen. Das Oel scheint der Analyse nach ein Gemenge von Mono- und Dinitrophenol zu sein. Erhitzt man in Weingeist gelöstes Anthracen mit (1 Mol.) Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit roth und nach längerem Erhitzen scheidet sich allmälig ein rother krystallinischer Niederschlag aus (80 p. c. des Anthracens), der in heissem Alkohol schwer, in kaltem Alkohol und in Benzol unlöslich ist. Er sublimirt in rothen, dem sublimirten Alizarin täuschend ähnlichen Nadeln und krystallisirt aus heissem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln. Die Analyse führte genau zur Formel des *Mononitroanthracens,* $\Theta_{14}H_9(N\Theta_2)$. Beim Erhitzen mit Zink und Kalilauge färbt sich die Lösung Anfangs dunkelroth, später gelb und es lässt sich durch Ausziehen mit heissem Weingeist und Fällen mit Wasser und Salzsäure ein Körper erhalten, der unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol ist und in farblosen Blättchen sublimirt. Wendet man einen Ueberschuss von Salpetersäure an, so entsteht neben dem Mononitroanthracen ein in heissem Alkohol und Benzol leicht löslicher, in farblosen Blättchen sublimirender Körper, dessen Stickstoffgehalt genau der Formel des *Dinitroanthracens* entspricht. *(Ber. chem. Ges. III. 809 u. 811.)*

G. Krämer und **A. Pinner** haben die Versuche über Einwirkung von *Chlor auf Aldehyd (C.-Bl. 1870. 322)* wiederholt, da WURTZ neuerdings, wie früher, dabei Chloracetyl u. $\Theta_4H_7Cl\Theta_2$ erhalten zu haben behauptete. Der Versuch wurde ganz so wie von WURTZ angestellt. Eine Lösung von 30 Grm. Aldehyd in 60 Grm. Chlorkohlenstoff (Siedep. 77—78°) wurde am Rückflusskühler, zuletzt im Sonnenlichte, mit Chlorgas gesättigt. Das 105 Grm.

wiegende homogene Product wurde durch Destillation in 4 Fractionen getrennt: 44 Grm. bei 70—100°, 12 Grm. bei 100—130°, 10 Grm. bei 130—160°, 32 Grm. bei 160—240; im Kolben blieb ein starker kohliger Rückstand. Die erste Fraction, welche das Chloracetyl hätte enthalten müssen, wurde nochmals destillirt und dabei 1 Grm. bei 70—78° siedender Flüssigkeit gewonnen. Durch Behandeln derselben mit Anilin wurde eine geringe Menge bei 126° schmelzender Krystalle erhalten, während Acetanilid bei 118° schmilzt. Der Rückstand, welchem der bei 78° siedende Vorlauf entnommen war, wurde mit Alkohol und dann mit Wasser vermischt; die wässrige Lösung roch schwach nach Essigäther, doch konnte durch Kochsalz derselbe nicht abgeschieden werden. Demnach kann Chloracetyl nur in Spuren vorhanden gewesen sein. In den höher siedenden Fractionen konnten die von Vff. früher erhaltenen Producte nachgewiesen werden, wenn man die Reaction unter 100° vollendet. Ob darunter $C_4H_7ClO_2$ enthalten war, lässt sich nicht entscheiden. Sicher ist es kein Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd. *(Ber. ch. Ges. III. 190.)* — **J. Pierre** und **E. Puchot**, Ueber den Propionyl-, den Butyryl- und den Valerylaldehyd. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 362; C.-Bl. 1870. 194.)* — **Wislicenus** hat weitere Untersuchungen über die aus der β-Jodpropionsäure dargestellte β-Oxypropionsäure (Hydacrylsäure) angestellt. Das Natronsalz derselben, $C_3H_5NaO_3$ *(Ztschr. Ch. [2] IV. 684)*, schmilzt bei 142—143° und erstarrt krystallinisch; bei 170°, schneller bei 220—250° verliert es H_2O und giebt einen Salzrückstand, den Vf. für ein Paracrylat hielt. Mit Wasser erwärmt sich dieses beträchtlich und giebt das luftbeständige Salz $C_6H_8Na_2O_5$ (vacuumtrocken), das bei 100—170° nicht an Gewicht verliert und erst in höherer Temperatur wieder in $C_3H_3NaO_2$ übergeht (s. unten). Das Wasseradditionsproduct geht mit HJ wieder in β-Jodpropionsäure über u. wird vom Vf. als eine Dimilchsäure, als *Diβ-Oxypropionsäure*, $O(CH_2\text{-}CH_2\text{-}COONa)_2$, betrachtet. *(Ber. ch. Ges. III. 243.)* Ferner hat sich Vf. überzeugt, dass die Beilstein'sche *Hydacrylsäure*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, nicht existirt. Das Natriumsalz derselben besteht hauptsächlich aus dem Natriumsalze der β-Oxypropionsäure, das aus heissem absoluten Alkohol leicht krystallinisch zu gewinnen ist; daneben sind noch drei in Alkohol schwer lösliche Salze vorhanden. Das eine ist selbst in verdünntem Alkohol unlöslich, sehr zerfliesslich und giebt mit den alkalischen Erden und Metallen unlösliche Niederschläge; die Säure ist zweibasisch und der Adipinäpfelsäure isomer, wahrscheinlich eine *Paradipimalsäure*. $C_6H_9(OH)O_4$. Die beiden anderen Salze lösen sich leicht in verdünntem Alkohol, am leichtesten das *Natriumacrylat*, schwerer das Natronsalz der mit der Paradipimalsäure isomeren *Dihydacrylsäure*, $(C_3H_5O)_2O$; ihr Natriumsalz ist luftbeständiger als das der Paradipimalsäure und giebt mit Barium- und Calciumsalzen keine Niederschläge, wohl aber mit Bleisalzen einen im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen; durch HJ wird sie in β-Jodpropionsäure verwandelt, die Paradipimalsäure dagegen nicht. Die Angaben von Socoloff über das Calciumsalz der Hydacrylsäure, $C_3H_6O_3$, bestätigt Vf.; als Aldehyd der Glycerinsäure kann er sie jedoch nicht betrachten; der Niederschlag, welchen ihr Calciumsalz mit saurem Calciumsulphit giebt, ist Calciumsulphit (auch Calciumacetat verhält sich so). Das Zinksalz wurde in Krystallen, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 4H_2O$, erhalten; es krystallisirt blos dann nicht, wenn seine Lösung so weit eingedampft ist, dass es an Krystallwasser fehlt; es schmilzt schon bei 60° in seinem Krystallwasser. Das oben erwähnte Paracrylat betrachtet Vf. als ein Gemisch von drei Salzen; in dem mit Wasser behandelten Producte war Acrylsäure, Dihydacrylsäure und Paradipimalsäure vorhanden. *(a. a. O. 809.)* — **B. Tollens** hat den *Allylalkohol in normalen Propylalkohol* umgewandelt, u. zwar durch Erhitzen desselben mit dem gleichen Gewichte Kalihydrat am Rückflusskühler. Bei 105° beginnt Wasserstoffentwickelung, die bis 155° fortdauert. Man löst das Product in Wasser und destillirt, trennt vom Destillate eine aufschwimmende Oelschicht und scheidet aus dem wässrigen Theile mit Pottasche ein Gemenge von bei 80—100° siedendem Alkohole ab. Der Alkohol wurde in Bromür verwandelt und dieses konnte in *Aethylbromür* (Siedep. 38—45°; gef. 21,01 p. c. C und 4,50 H, ber. 22,02 C und 4,59 H) und *Propylbromür* (Siedep. 70—71°; gef. 28,80 p. c. C, 5,74 H, 64,80 Br, ber. 29,27 C, 5,69 H, 65,04 Br) zerlegt werden. *Isopropylbromür* war nicht vorhanden. Von dem Oele gingen die grössten Antheile bei 120—140° und bei 220—240° über. Die alkalische Lösung enthält verschiedene Säuren, welche sich aus der sehr conc. Lösung mit Schwefelsäure ölförmig abscheiden; auch aus der verdünnten Lösung scheidet Schwefelsäure Oeltröpfchen ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt ein Destillat, welches mit Baryt einen nicht krystallisirenden Syrup liefert, der sich in 90proc. Alkohol mit Hinterlassung eines weissen Pulvers löst. Das weisse Pulver besass nach dem Krystallisiren aus Wasser Eigenschaften und Zusammensetzung des *ameisensauren* Baryts; die alkoholische Lösung hinterliess einen Gummi, welcher nach dem Trocknen über Schwefelsäure 43,42 u. 43,96 p. c. BSO_4 enthielt, was der Formel des *milchsauren* Baryts entspricht. Das Salz gab, von Neuem gelöst, mit Silberlösung unter theilweiser Reduction einen 59,56 p. c. Ag enthaltenden Niederschlag, was auf *acrylsaures* Silber deutet. Das saure Destillat wurde mit Bleioxyd gesättigt u. gab beim Verdunsten einen Syrup, aus welchem Alkohol ameisensaures Salz fällte; die Lösung lieferte indess kein acrylsaures Blei. Die Entstehung von

normalem Propylalkohol aus Allylalkohol lässt keinen Zweifel, dass auch der Allylalkohol ein primärer Alkohol ist und bestätigt aufs Neue folgende Formeln:

$CH_2{=}CH{-}COH$	$CH_2{=}CH{-}CH_2OH$	$CH_3{=}CH_2{-}CH_2OH$
Acroleïn	Allylalkohol	Propylalkohol.

(Ztschr. Ch. [2] *VI. 458.)* — **L. Henry**, Ueber die directe Vereinigung der Allylverbindungen mit Chlorjod und unterchloriger Säure. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 322; C.-Bl. 1870. 291.)* — **H. Hübner** und **C. Müller** liessen *Natrium auf Epichlorhydrin* einwirken und erhielten dabei u. A. die Alkohole $C_6H_{12}O_2$ und $C_6H_{14}O_3$. *(Ztschr. Ch.* [2] *VI. 480.)* — **G. Krämer** und **A. Pinner** haben die *Trichlorkrotonsäure* durch Zink und Salzsäure in *Monochlorkrotonsäure*, $C_4H_5ClO_2$, übergeführt; sie scheidet sich in schönen weissen Krystallen aus, besitzt einen eigenthümlich aromatischen Geruch, ist sehr flüchtig, lässt sich mit Wasserdämpfen leicht destilliren und schmilzt bei 100°. Ihre wässrige Lösung löst Brom sofort farblos auf. Sarnow fand in derselben 40,16 p. c. C, 4,50H und 29,09Cl (ber. 39,83C, 4,15H, 29,46Cl). Durch Natriumamalgam scheint sie, wenn auch schwer, in Krotonsäure überzugehen. Das noch wenig Chlor enthaltende Product schmolz bei 76° (Krotonsäure bei 72°). *(Ber. ch. Ges. III. 792.)* — **Max Kind** hat ermitteln wollen, ob die von ihm aus Chloräthyl und neutralem schwefligsauren Natron dargestellte Chloräthylschwefelsäure *(Ztschr. Ch.* [2] *V. 165)* mit der von Kolbe aus Isäthionsäure und Phosphorchlorid dargestellten identisch ist und das trockne Silbersalz der Säure 6 St. mit wässrigem Ammoniak auf 110° erhitzt. Das Product wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, mit Barytwasser gekocht bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte u. die Flüssigkeit mit Kohlensäure behandelt. Alkohol fällte aus dem stark eingeengten Filtrate eine undeutlich krystallinische weisse Masse, $C_2H_4(H_2N)SO_3OBa$. Die mit Schwefelsäure vom Baryt befreite Lösung gab beim Verdunsten unter theilweiser Zersetzung kleine wetzsteinförmige Krystalle, $C_2H_4(H_2N)SO_2OH$. Vf. nennt diese Säure *Isotaurin*. *(J. pr. Ch.* [2] *II. 222.)* — **Strecker** u. **Messel** haben zum Vergleiche mit der Sulphofumarsäure *(C.-Bl. 1870. 114)* die *Sulphomaleïnsäure* durch Kochen der Maleïnsäure mit neutralem schwefligsauren Kali dargestellt. Das dabei entstandene $C_4H_4O_7SK_2$ ging beim Neutralisiren mit Soda in $C_4H_3O_7SK_3 + H_2O$ über; dieses gab mit Bleizucker einen schweren weissen Niederschlag, welcher nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff das saure Salz $C_4H_5{-}O_7SK$ gab, das aus Weingeist in kleinen durchsichtigen Krystallen krystallisirte, aus Wasser durch Alkohol aber als breiartige, an der Luft erhärtende Masse gefällt wurde. Mit Bleizucker gab dieses saure Salz einen wenig löslichen voluminösen Niederschlag, $C_4H_3Pb_3SO_7$, der beim Stehen oder Kochen krystallinisch wurde. Das entsprechende Bariumsalz, $C_4H_3Ba_3SO_7$, löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser. Mit kohlensaurem Calcium gab die Sulphomaleïnsäure ein saures, wahrscheinlich 2 Ca enthaltendes Salz, wie es die Sulphobernsteinsäure auch giebt; das neutrale Kalksalz wurde aus dem sauren durch Sättigen mit Kalkmilch erhalten. Aus dem sauren, mit Ammoniak neutralisirten Kaliumsalze wurde durch salpetersaures Silber das in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter lösliche $C_4H_3Ag_3SO_7$ gefällt. Die aus diesem durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bildete undeutliche Krystalle; beim Schmelzen mit Kali lieferte sie nur Fumarsäure. — Das Kalisalz der nach Fehling dargestellten *Sulphobernsteinsäure* enthielt $3H_2O$; das Silbersalz war ebenso beständig wie das sulphomaleïnsaure Silber. Das Bariumsalz enthielt kein Krystallwasser. Beim Schmelzen mit Kali lieferte sie Fumarsäure, beim Kochen mit Kalilauge *Aepfelsäure*. Vff. schliessen aus dieser Untersuchung, dass die Sulphofumar-, Sulphomaleïn- u. Sulphobernsteinsäure nicht blos isomer, sondern identisch sind. *(Ztschr. Ch.* [2] *VI. 459.)*

L. Glutz u. **L. Schrank** haben eins von den zwei möglichen, den beiden Amidophenolen entsprechenden *Amidosulphophenolen*, und zwar aus Nitrophenylschwefelsäure, dargestellt. Zunächst wurde das Chlorid der Säure dargestellt, und da sich dasselbe nicht unzersetzt destilliren lässt, das Reactionsproduct mit Wasser gewaschen und das Chlorid, $(C_6H_4.NO_2)SO_2.Cl$, aus Aether umkrystallisirt. Aus Aether scheidet es sich in grossen, glasglänzenden, durchsichtigen Prismen aus, löst sich nicht in Wasser, dagegen in kochendem Alkohol unter theilweiser Zersetzung; aus Benzol krystallisirt es in Prismen; schmilzt weit unter 100°. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt es unter noch nicht festgestellten Umständen zwei Producte: ein in Wasser leicht lösliches, und ein weisses, in kaltem Wasser unlösliches, kaum krystallisirtes Zinndoppelsalz. Das lösliche Zinnsalz giebt nach Entfernung des Zinnes das leicht lösliche salzsaure Amidosulphophenol, $(C_6H_4.NH_2)SH.HCl$, in kleinen weissen weichen Nadeln, die sich auch in Alkohol sehr leicht lösen, nicht in Aether, luftbeständig sind und in höherer Temperatur unter theilweiser Verkohlung in perlmutterglänzenden blättrigen Nadeln sublimiren. Alkalien fällen die Basis in öligen Tropfen; kohlensaure und essigsaure Alkalien bewirken denselben öligen Niederschlag. Quecksilberchlorid giebt einen weissen flockigen Niederschlag, der sich bald in Krystallrosetten verwandelt. Essigsaures Blei giebt einen hellgelben flockigen, essigsaures Kupfer einen graugelblichen Niederschlag. Eisenchlorid bewirkt nach einiger Zeit die Ausscheidung eines warzenförmigen Oxydationsproductes. *(J. pr. Ch.* [2] *II. 223).* — **F. G. Fricke** hat Derivate

der *Bromnitrobenzolsulphosäure* dargestellt. Um Bromdinitrobenzol zu erhalten, behandelte Vf. Monobrombenzol mit rauchender Schwefelsäure und rauchender rother Salpetersäure in der Wärme. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein weisser Niederschlag ab, der aus Alkohol in weissen, bei 72° schmelzenden Blättchen krystallisirte. Aus der wässrigen Flüssigkeit wurde das aus Alkohol in goldgelben Blättchen krystallisirende Kalksalz der Bromnitrobenzolsulphosäure, $\Theta_6H_3BrN\Theta_2.S\Theta_2\Theta H$, erhalten. Um die Säure zu erhalten, wird die alkoholische Lösung des Kalksalzes mit Schwefelsäure gefällt und der Abdampfungsrückstand mit Wasser und Aether geschüttelt; die mittlere der sich bildenden drei Schichten ist eine Lösung der Säure in Aether. Beim Verdunsten dieser im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirt die Säure in schmutzig weissen, feinen, zu Warzen gruppirten Nadeln; diese zerfliessen an der Luft, lösen sich leicht in Wasser, aber schwer oder nicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Bei Gegenwart von Schwefelsäure krystallisirt die Säure in langen bräunlichen, bei Zimmertemperatur schmelzenden Nadeln. Kocht man die Säure mit Wasser u. Bleiweiss u. zerlegt das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff, so wird die Säure zersetzt. Bei 6 stündigem Erhitzen des Kalksalzes mit Ammoniak auf 120° entstand das Kalksalz der *Amidonitrobenzolsulphosäure*, das im Vacuum in schwärzlichbraunen Sternen krystallisirt, sich in Alkohol und in Aether schwer, in Wasser ziemlich leicht, in Chloroform nicht löst. Bei 7—8 st. Erhitzen der Bromnitrosäure mit Anilin auf 200° erhält man eine schwarze starre Masse, die sich in Alkohol leicht mit prachtvoll blauer Farbe, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löst; die heisse wässrige Lösung hinterlässt bei Behandeln mit Kohle einen rosa gefärbten Rückstand, der aus Alkohol in mikroskopischen Sternen krystallisirt; bei der Reaction tritt Brom aus; die Säure ist vielleicht *Anilidonitrobenzolsulphosäure*. Wird das Kalksalz der Bromnitrosäure 7—8 St. mit alkoholischer Kalilösung auf 125—130° erhitzt, so entsteht das aus Alkohol in gelben Täfelchen krystallisirende bromnitrobenzolsulphosaure Kali *(a. a. O. 225.)* — **H. Hübner** und **Friedrich C. G. Müller**, über *Bromsulphotoluol*. Bromtoluol, aus welchem das sich abscheidende feste Bromtoluol entfernt worden war, wurde in der Kälte mit conc. Schwefelsäure behandelt, das Product mit Kalkhydrat behandelt und das durch Kohlensäure vom überschüssigem Kalk befreite Salz in einer hinreichenden Menge Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sich ein Salz in schönen abgerundeten Blättern oder rhomboidalen Tafeln aus, das nach dem Umkrystallisiren der Formel $(\Theta_6H_3Br.\Theta H_3.S\Theta_2.\Theta)_2\Theta a$ entsprach. Es kann ohne Zersetzung auf 230° erhitzt werden und löst sich in ungefähr 60 Thl. Wasser von 14°. Aus der kalt gesättigten, mit essigsaurem Blei versetzten Lösung krystallisirt binnen 12 St. das schwerer lösliche Bleisalz in schmalen Tafeln. Aus selbst verdünnteren Lösungen fällt Chlorbarium das Bariumsalz sofort als Krystallmehl, das sich in der Flüssigkeit beim Erwärmen löst und beim Erkalten in schönen rhomboidalen Tafeln auskrystallisirt. Salpetersaures Strontium giebt einen ähnlichen, aber leichter löslichen Niederschlag. Es wurde nun die heisse concentrirte Lösung des Calciumsalzes mit Chlorbarium versetzt und das Barytsalz umkrystallisirt; dasselbe zeigt trocken starken Glanz, löst sich in 288 Thl. Wasser von 14°, ziemlich leicht in kochendem Wasser, und verliert bei 180° 2 Aeq. Wasser (einen Thl. schon bei 100°). Das Strontiumsalz ist dem Bariumsalze sehr ähnlich (Büschel von Täfelchen). Das Bleisalz, aus der freien Säure und kohlensaurem Blei dargestellt, bildet überaus zarte Blättchen oder lange schmale Tafeln, löst sich in 109 Thl. Wasser von 18°, enthält $2H_2\Theta$, das vollständig bei 150° entweicht und beginnt sich bei 210° zu zersetzen. Das Kupfersalz krystallisirt in grossen dünnen sehr schwach gefärbten Tafeln, welche in ihrem Krystallwasser schmelzen und an der Luft verwittern. Das Zinksalz bildet leicht lösliche zarte, überaus glänzende Blättchen. Das Mangansalz ist leicht löslich und krystallisirt in kleinen Tafeln. Das Natriumsalz bildet grosse rhomboidale stark glänzende Tafeln mit $^1/_2 H_2\Theta$, das bei 150° entweicht; löst sich in 19 Thl. Wasser von 14° und ist bei 240° noch unzersetzt. Die aus dem Bleisalze mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bildet zerfliessliche Krystalle. Das Sulphochlorid, aus dem Natronsalze durch Phosphorchlorid erhalten, schmilzt bei 52—53°, löst sich nicht in Wasser und sehr leicht in Aether, woraus es in Tafeln krystallisirt. Kochendes Wasser zersetzt es nur langsam, Alkohol führt es in ein Oel (den Aether?) über, starke Schwefelsäure löst es selbst beim Erwärmen nur langsam, rauchende Salpetersäure löst es unzersetzt; lässt sich ohne Zersetzung auf 200° erhitzen, entwickelt in höherer Temperatur schweflige Säure, siedet bei ungefähr 2[illegible]0 und zersetzt sich bei 260° heftig unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von schwefliger Säure und einem nach Bromtoluol riechenden Oele. Zinn u. Salzsäure führen es in das Sulphhydrat über, eine wasserhelle, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem nicht unangenehmen Geruche; dieselbe löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol; essigsaures Blei fällte aus der alkoholischen Lösung das flockige hellgelbe Bleimerkaptid. Das Sulphhydrat wurde in das Sulphid, $(\Theta_6H_3Br\Theta H_3S)_2$ verwandelt durch Behandeln des Natriummerkaptids mit alkoholischer Jodlösung. Das Disulphid bildet ein weisses Pulver, das sich nicht in Wasser und nur schwer in siedendem Alkohol löst und daraus in feinen Nädelchen krystallisirt; löst sich sehr leicht in Xylol; Schmelzp. 75—78°. Die beschriebene Säure scheint die β-Bromtoluolsulphosäure *(C.-Bl. 1870. 549)* zu sein.

(Ztschr. Ch. [2] *VI. 449.)* — **H. L. Buff** hat die *Amidotoluylensulphosäure* (Amidotoluolsulphosäure) untersucht. Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Toluidin entstehen zwei Amidotoluolsulphosäuren, hellgelbe Nadeln und Rhomboëder, von denen die rhomboëdrische Säure schwerer in Wasser löslich ist als die nadelförmige und in Alkohol fast unlöslich. Sie wurden durch Alkohol getrennt. Die nadelförmige Säure, $NC_7H_9SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, verliert das Wasser erst bei 130° (gef. 4,46 u. 4,55 p. c.; ber. 4,59). Beim Kochen mit Kali wird diese Säure nicht verändert, beim Schmelzen mit Kali entwickelt sie aber Toluidin, wie die Amidobenzolsulphosäure nach R. Schmitt Anilin. Die rhomboëdrische Säure, $NC_7H_9SO_3 + H_2O$ (gef. bei 135° 8,67 p. c. H_2O u. 42,79 SO_3, ber. 8,73 H_2O u. 42,78 SO_3), bildet in Wasser meist lösliche, schwierig krystallisirende Salze (in dem bei 180° getrockneten Natronsalze gef. 11,10 p. c. Na, ber. 11,0), wird beim Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt, gab aber beim Schmelzen mit Kali eine ölige Basis, welche weder mit Säuren, noch mit Salzsäure und Platinchlorid ein für die Analyse geeignetes Salz gab, wahrscheinlich ein Oxytoluidin, $CH_3\text{-}C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right.$. Nach dem Verhalten der beiden Amidotoluolsulphosäuren (und der Amidobenzolsulphosäure) gegen siedende Kalilauge ist anzunehmen; dass sie den Schwefelsäurerest an Kohlenstoff und nicht an Stickstoff gebunden enthalten; dafür spricht bei der Amidobenzolsulphosäure, $H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3H$, noch, dass sie in Benzolsulphosäure, $C_6H_5\text{-}SO_3H$, und Phenolsulphosäure, $HO\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3H$, übergeführt werden kann. *(Ber. ch. Ges. III. 796.)* — **E. Grimaux**, Ein aromatisches Glykol. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 338; C.-Bl. 1870. 435.)* — **P. Jannasch** hat das *Durol (C.-Bl. 1870. 195)* mit Salpetersäure *oxydirt*, die mit $2\frac{1}{2}$ Vol. Wasser verdünnt war, und dabei die dritte Homologe der Benzoësäure, $C_6H_2(CH_3)_3.COOH$, erhalten, welche Vf. *Cumylsäure* nennt. Sie ist so gut wie unlöslich in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser, sehr leicht in Aether und in Alkohol, etwas schwieriger in Benzol, woraus sie beim Erkalten in zolllangen prachtvoll glänzenden wasserhellen, mit einander unregelmässig verzweigten, harten Nadeln krystallisirt. Aus Alkohol erhält man sie in compacteren prismatischen Nadeln. Sie verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, sublimirt in zarten langen Nadeln und schmilzt bei 149—150°. Ihr Barytsalz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 7H_2O$, krystallisirt in schönen klaren tafelförmigen Prismen und verwittert über Schwefelsäure; das Kalksalz (mit $2H_2O$) bildet kleinere zu Warzen vereinigte Krystalle. Die gleichzeitige Entstehung einer mit der Cumylsäure isomeren einbasischen Säure konnte nicht nachgewiesen werden; dagegen wurde dafür eine zweibasische Säure erhalten. *(Ztschr. Ch.* [2] *VI. 449.)*

A. Cahours u. **H. Gal**, Derivate der Platinbasen. *(Ann. Ch. Pharm. CLV. 355; C.-Bl. 1870. 451; J. prkt. Ch.* [2] *II. 213; C.-Bl. 1870. 323 u. 451.)* — **H. Kolbe** bespricht die *Constitution* der von Cahours und Gal beschriebenen *Phosphorplatinverbindungen;* die von Vf. in Vergleich mit den schon bekannten Platinbasen aufgestellten Formeln sind folgende:

$Pt''<\begin{matrix}H_3N\\H_3N\end{matrix}\Big\}Cl_2$	$Pt''<\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\Big\}Cl_2$	$(Pt^{IV}Br_2)<\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\Big\}Cl_2$
Magnus' Salz	Gelbes Salz von C. und G. Plat-Triäthylphosphoniumchlorid	Bromverbind. d. gelben Salzes Bromplat-Triäthylphosphoniumchlorid

$\left.\begin{matrix}\left[Pt''<\begin{matrix}H_3N\\H_3N\end{matrix}\right]''\\(H_2)_3\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$	$\left.\begin{matrix}\left[Pt''<\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\right]''\\{[(C_2H_5)_2]_3}\end{matrix}\right\}P_2Cl_2$	$\left.\begin{matrix}Pt''\\(H_2)_3\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$	$\left.\begin{matrix}Pt''\\{[(C_2H_5)_2]_3}\end{matrix}\right\}P_2Cl_2$
Reiset's Salz	Lösliches Salz von C. u. G.	Platindiammoniumdichlorid	Weisses Salz von C. und G. Platin-Hexäthyldiphosphoniumchlorid

(J. pr. Ch. [2] *II. 217.)* — **V. Merz** u. **W. Weith** haben auf Amidobenzoësäure in weingeistiger Lösung Schwefelkohlenstoff einwirken lassen und analog der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Anilin unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff *Dicarboxylsulphocarbanilid* erhalten: $CS_2 + 2C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\CO_2H\end{matrix}\right. = HS + CS(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. Dieser saure Harnstoff schiesst in feinen weissen Nadeln an, ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln (Weingeist, Aether, Benzol) fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkalien u. Alkalicarbonaten. Beim Erhitzen mit Wasser und Bariumcarbonat giebt er das Bariumsalz $C_{15}H_{10}BaN_2SO_4$, das sich aus der concentrirten Lösung in körnigen Massen abscheidet. Die Substanz schmilzt erst über 300° und zwar unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwickelung; ihr Schwefel ist überhaupt nur locker gebunden u. wird ihr von verschiedenen Oxyden schon bei gewöhnlicher Temperatur entzogen *(Ber. ch. Ges. III. 812).* Vorher hatten Vff. durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von *Phenylsenföl mit Amidobenzoësäure* einen sauren Harnstoff, $CS\left\{\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_4.CO_2H\end{matrix}\right.$, erhalten, der aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in weissen

Flocken gefällt wurde, sich nicht in Wasser löste, dagegen in Alkalien, in Alkohol und Aether, sowie in heissem Wasser und sich beim Erkalten in feinen weissen wolligen Nadeln ausschied. Er besass entschieden saure Eigenschaften, löste sich leicht in Alkalicarbonaten und wurde durch Säuren fast vollständig wieder abgeschieden. Seinen Schwefel verlor der Körper ungemein leicht, so durch alkoholische u. fast augenblicklich durch ammoniakalische Silberlösung. *(Ber. ch. Ges. III. 244.)* — **Strecker** u. **Messel** haben *Strychninoxäthylchlorid*, $C_{23}H_{27}N_2O_3Cl$, erhalten, indem sie Strychnin mit etwa $^1/_4$ Th. Epichlorhydrin auf 120—160° erhitzten. Die in Wasser leicht lösliche Verbindung krystallisirt daraus in weissen seidenglänzenden Büscheln. Ammoniak giebt in der wässrigen Lösung keinen Niederschlag: chroms. Kali und Schwefelsäure färbten sie vorübergehend schön violet; Platinchlorid fällte ein krystallinisches schön orangefarbenes Salz, $C_{23}H_{27}N_2O_3Cl + PtCl_2$. Mit Rhodankalium liess sich Cl durch CNS, mit KJ durch J, mit $AgNO_3$ durch NO_3 ersetzen; alle diese Verbindungen krystallisirten. Schwefelsaures Silber gab mit dem Chloride das Sulphat in weissen grossen Krystallen, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösten. Durch Barytwasser wurde aus dem Sulphate das Hydrat dargestellt; aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether in Krystallbüscheln abgeschieden; die Behandlung des Chlorids mit Silberoxyd gab nur eine geringe Ausbeute an Hydrat. Das Strychnin verhält sich also dem Trimethylamin ganz analog und dem Chloride scheint daher nach Analogie mit dem Cholin die Constitution $CH_2OH\text{-}CH_2.N(C_{21}H_{22}NO_2)Cl$ zuzukommen. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 458.)*

Alex. Müller, Methoden der Wasseranalyse. *(Ber. ch. Ges. III. 793.)* — **H. Hübner** u. **A. Guerout** haben die *Chloride des Schwefels* dargestellt. Das dem Wasserstoffsuperoxyde entsprechende *Chlorsupersulphid*, S_2Cl_2, wird bekanntlich erhalten durch Sättigen von Schwefel mit Chlor und Destilliren. Es siedet constant bei 136,5—137° (uncorr.) (gef. 47,63 p. c. S u. 52,48 Cl; ber. 47,41 S u. 52,6 Cl). Die Existenz des dem Wasser entsprechenden nicht flüchtigen Chlorids, SCl_2, wird jedoch noch bezweifelt. Vff. sättigten reines Chlorid, S_2Cl_2, in einer Kältemischung mit vollständig trockenem Chlor, reinigten das überschüssige Chlor durch einen Strom trockener Kohlensäure und unterwarfen das Product der Analyse, wobei 30,5 p. c. S u. 69,3 Cl gefunden wurde (ber. 31,07 S u. 68,93 Cl). Das Atomgewicht von Cl_2S bleibt unentschieden, doch spricht vorläufig Nichts dagegen, dass es höher als 103 sei. Beim Sieden zerfällt Cl_2S in S_2Cl_2 u. Cl_2. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 455.)* — **A. Michaelis** hat die Einwirkung von *Ammoniak auf Thionylchlorür und Selenylchlorür* untersucht. Das *Thionylchlorür*, $SOCl_2$, wurde nach Schiff u. Carius *(Ann. Ch. Pharm. CXI. 93)* dargestellt. Um es farblos zu erhalten, muss man es längere Zeit am Rückflusskühler erhitzen und bei der Destillation das zuerst Uebergehende auffangen. Wie schweflige Säure absorbirt es auch Chlor und nimmt die Farbe des Gases an, ohne dass, selbst im Sonnenlichte, eine Einwirkung stattfände. Bei der Behandlung mit trockenem Ammoniakgase wurde das Thionylchlorür fest und Schwefelkohlenstoff zog aus der gelblich-weissen Masse *Schwefelstickstoff*, NS, aus. Bei 120° färbt sich der Schwefelstickstoff dunkelroth, dann tritt der eigenthümliche Geruch desselben hervor, bei 135° sublimirt der Körper in kleinen gelbrothen Krystallen, bei 158° schmilzt er unter langsamer Gasentwicklung und bei 160° verpufft er unter schwacher Feuererscheinung. Dichte bei 15° 2,1166. Trockenes Ammoniak wirkt nicht merklich auf den Schwefelstickstoff ein. Trockene Salzsäure aber wirkt in der Wärme heftig auf Schwefelstickstoff ein; es bildet sich eine rothe Verbindung, welche sublimirt, während Salmiak zurückbleibt und zugleich der Geruch nach Chlorschwefel auftritt; der Körper, welcher sich in heissem Aether, aber nicht unverändert, löst, ist vielleicht die von Fordos u. Gelis *(Ann. Ch. Pharm. LXXX. 262)* beschriebene Verbindung $SCl_2 4 NS$. Beim Behandeln der mit heissem Schwefelkohlenstoffe erschöpften Masse mit Wasser blieb ein Gemenge von 1 Thl. Schwefel mit 2 Schwefelstickstoff zurück, die durch kalten Schwefelkohlenstoff getrennt wurden; diese konnten erst durch Einwirkung des Wassers entstanden sein, wahrscheinlich aus der gleichfalls von Fordos und Gelis beschriebenen Verbindung $SCl_2 2 NS$. In wässriger Lösung befanden sich tetra- und trithionsaures Ammoniak. Auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf stark abgekühltes Thionylchlorür konnte Vf. den von Schiff *(Ann. Chem. Pharm. CII. 113)* beschriebenen weissen Körper nicht erhalten. — Das *Selenylchlorür* wurde nach Weber *(Poggend. Ann. CVIII. 615)* aus seleniger Säure und *Selentetrachlorid* dargestellt; bei der Behandlung von seleniger Säure mit Phosphorchlorid wurde Selentetrachlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorsäureanhydrid erhalten, nach: $3 SeO_2 + 3 PCl_5 = 3 SeOCl_2 + 3 POCl_3$ u. $3 SeOCl_2 + 2 POCl_3 = 3 SeCl_4 + P_2O_5$. Vf. gründet hierauf ein Verfahren zur Darstellung des Selentetrachlorids. Der Versuch, aus seleniger Säure und Phosphoroxychlorid Selenylchlorür zu erhalten, misslang gleichfalls. Das nach Weber dargestellte Selenylchlorür ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit von 179,5° Siedep. corr. (Weber 220°) u. 2,443 Dichte bei 13° (Weber 2,44), erstarrt unter 0° zu einer krystallinischen farblosen Masse und schmilzt erst bei 10°. Die Einwirkung von Ammoniak auf das Selenylchlorür erfolgte nach $6 SeOCl_2 + 16 NH_3 = 3 SeO_2 + 4 N + 3 Se + 12 NH_4Cl$. Da sich freie selenige Säure gebildet hatte, so schien sich diese nicht wie die schweflige Säure mit Ammoniak zu verbinden. In der That wurde Selenigsäureanhydrid durch Ammoniak zersetzt nach $3 SeO_2 + 4 NH_3 = 6 H_2O + 3 Se + 4 N$ *(Jen. Ztschr. VI. 79; Ztschr. Ch. [2] VI*

460.) — Nach **A. Michaelis** setzen sich *Phosphorchlorür und Selenigsäureanhydrid* bei 100—130° um nach $SeO_2 + 2PCl_3 = Se + 2PCl_3O$. Durch Sauerstoff wird das Phosphorchlorür, wie Brodie zeigte, auch in Phosphoroxychlorür verwandelt, aber nur sehr langsam. Selenylchlorür und Phosphorchlorür zersetzen sich nach $3SeOCl_2 + 3PCl_3 = SeCl_4 + 2SeCl + 3PCl_3O$. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 467.)* — Zersetzt man Selentetrachlorid, $SeCl_4$, mit ganz wenig Wasser, so setzen sich nach **Michaelis** beim Stehen über Kalk und Schwefelsäure hexagonale Krystalle von *Selenigsäurehydrat* ab, welche später verwittern. — Betreffs der *Analyse selenigsaurer Salze* machte **Michaelis** folgende Bemerkungen. Alle neutralen Salze der selenigen Säure wurden durch schweflige Säure nicht gefällt; conc. Lösungen nehmen zuerst eine rothe Farbe an, ohne sich zu trüben; beim Kochen werden diese Lösungen unter Abscheidung von nur wenig Selen farblos und scheiden dann kein Selen mehr aus. Alle Salze werden aber durch Salzsäure, beim Erhitzen sofort, gefällt; Schwefelsäure dagegen bewirkt nur eine sehr geringe Fällung. Eine Lösung von freier seleniger Säure in verdünnter Schwefelsäure wird aber durch schweflige S. sogleich gefällt, ebenso wenn man Schwefelsäure mit einem Alkali sättigt, darauf selenige S. hinzufügt und dann mit schwefliger S. wäscht. Die Schwefelsäure scheidet also aus selenigsauren Salzen keine freie selenige S. aus, sondern bildet höchstens vierfach saures Salz. Eine verdünnte Lösung von seleniger S., die mit etwas phosphoriger S. und mit einem Ueberschusse von schwefliger S. versetzt ist, bildet beim Erwärmen Schwefelselen, indem durch die phosphorige S. beim Erwärmen auch die schweflige S. reducirt wird. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 465.)* — ***G. Wunder**, Ueber den Isotrimorphismus des Zinnoxydes und der Titansäure und über die Krystallformen der Zirkonerde. *(J. pr. Ch. [2] II. 206.)* — **V. L. v. Zepharovich** bemerkt über den *Diamant aus Böhmen (C.-Bl. 1870. 132. 180)*, dass das Steinchen in einer Werkstätte zu Dlaschkowitz, in welcher Pyrope geschliffen u. auch mit Diamant gebohrt werden, unter den zum Verarbeiten bestimmten Pyropen aufgefunden wurde; dass im Pyropensande selbst Diamanten vorkommen, sei noch unbekannt. *(Poggend. Ann. CXL. 652.)* — **A. Frenzel** beschreibt als *Lithiophorit* ein lithionhaltiges Manganerz, das, bis jetzt blos im Erzgebirge gefunden und diesem wahrscheinlich eigenthümlich, ein Zersetzungsproduct des Psilomelans darstellt. Es besitzt etwas mehr als Kalkspathhärte; Dichte 3,14—3,36; bläulich schwarz, Strich schwärzlichbraun; amorph; wenig mild; kommt derb, traubig, nierenförmig, in Platten, Schalen, als Ueberzug und in Pseudomorphosen nach Kalkspath vor; Structur schalig, Oberfläche glatt, schimmernd oder matt, auch auf frischem Bruche ist der Glanz nicht stärker. Das Lithion des Minerals stammt aus dem lithionhaltigen Feldspathe des Granits, der sich in der Nähe der Eisensteingänge findet, in denen die erzgebirgischen Manganerze vorkommen. Das von v. Kobell *(C.-Bl. 1870. 392)* als Asbolan von Saalfeld aufgefasste lithionhaltige Mineral ist vielleicht nicht von Saalfeld, da in allen Kupfer- und Kobaltmanganerzen von anderen Fundorten als dem Erzgebirge (auch Saalfeld), die Vf. untersuchte, kein Lithion enthalten war; auch ist die Dichte 3,65 für Asbolan viel zu hoch. Nach zwei Analysen von Cl. Winkler enthält der Lithiophorit gegen 1,5 p. c. Lithion, soviel Wasser wie der Asbolan von Saalfeld, aber nur 10,54 u. 15,42 Thonerde. *(J. pr. Ch. [2] II. 203.)*

E. Schulze hat *Cholesterin im Wollfette* nachgewiesen. Hartmann (über den Fettschweiss der Schafwolle. Diss. Götting. 1868) hat es wahrscheinlich gemacht, dass das Wollfett Verbindungen des Cholesterins mit Fettsäuren enthält, konnte jedoch das Cholesterin nicht rein erhalten. Vf. kochte 120 Grm. Wollfett (den ätherischen Auszug von rauher Wolle) mehrere Stunden mit Kalilauge, zuletzt unter Zusatz von Kochsalz, wobei kein Glycerin abgeschieden wurde, entzog der Seife das noch unzersetzte Fett (70 p. c.) mit Aether und erhitzte dieses mit alkoholischer Kalilösung auf 100°. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde das Product mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgeschüttelt; die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten eine gelbe fettartige Substanz, deren conc. heisse ätherische Lösung beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Aether-Weingeist wurde daraus reines Cholesterin erhalten, das die Reactionen des Ch. gab, bei 144,5° schmolz und die Zusammensetzung des Ch. hatte (gef. 83,35 p. c. C u. 11,80 H; ber. 83,87 C u. 11,83 H). Der Hauptheil der dem Ch. beigemengten Substanzen scheint ein Körper zu sein, der sich aus Alkohol in weissen Flocken abscheidet; derselbe scheint jedoch kein Cholesterinäther zu sein, da er sich in heissem Alkohol leicht löst und durch alkoholische Kalilösung bei 120° nicht weiter zersetzt zu werden scheint. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 453.)* — **Valentiner** berichtet über Untersuchungen über die *Functionen der Milz* von **G. Baccelli**, nach denen der Saft der Milz sowie das venöse Blut derselben geronnene Albuminate rasch verdauendes Pepsin enthalten soll, was Valentiner nicht durchgehends bestätigen konnte. Dieses Pepsin soll durch Verzweigungen der kurzen Milzvenen im Magenfundus, welche den Lebercapillaren der Pfortader entsprechen würden, daselbst abgesondert werden. *(Virchow's Arch. LI. 141.)* — **M. Fleischer** hat an zwei Milchkühen Versuche darüber angestellt, ob das gefütterte Fett und Eiweiss für die *Bildung des Milchfettes* genügt und die von G. Kühn *(C.-Bl. 1869. 6)* gemachten Erfahrungen bestätigt. Die Kühe befanden sich im Stickstoffgleichgewichte. Die eine Kuh lieferte täglich 0,607 Pfd. Milchfett, absorbirte 0,341 Pfd. Fett als solches und 0,317 als Eiweiss, so dass noch 0,051 Pfd. Fett überschüssig waren; die

2. Kuh gab täglich 0,581 Pfd Milchfett, absorbirte 0,333 Pfd. Fett und 0,340 Pfd. Fett als Eiweiss (Ueberschuss 0,092 Pfd.). Das Milchfett wird also durch das aus der Nahrung stammende Fett und Eiweiss gedeckt; für die Bildung des Milchzuckers dagegen, wovon jede Kuh im Mittel von 4 Tagen täglich 0,754 und 0,728 Pfd. gab, müssen nothwendig die Kohlenhydrate zu Hülfe genommen werden. *(Virchow's Arch. LI. 30.)*

Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure;

von

Carl Glaser.*

1) *Phenylpropiolsäure*, $C_9H_6O_2$. — Man kennt zwei isomere Säuren, welche der Formel $C_6H_5.C_3H_3O_2$ entsprechen. *Zimmtsäure* (*Phenylakrylsäure*) $\begin{matrix} C_6H_5.CH \\ \| \\ CO_2H.CH \end{matrix}$ und *Atropasäure* (*Phenylpseudoakrylsäure*) $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CO_2H \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2$.

Denkt man sich die Carbonylgruppe in beiden Säuren durch Br ersetzt, so entstehen zwei isomere gebromte Kohlenwasserstoffe, aller Wahrscheinlichkeit nach α-Bromstyrol (Aethenylbenzolbromid) $\begin{matrix} C_6H_5.CH \\ \| \\ Br.CH \end{matrix}$ und β-Bromstyrol (Aethenylbenzolpseudobromid) $\begin{matrix} C_6H_5 \\ Br \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2$. Als α-Bromstyrol ist der gebromte Kohlenwasserstoff anzusehen, der aus dem Styrolbromür durch Zersetzung mit weingeistigem Kali sich bildet; denn er liefert nach Swarts beim Behandeln mit Natrium und Kohlensäure Zimmtsäure. Die isomere Verbindung, welche beim Kochen der Phenyldibrompropionsäure mit Wasser entsteht (*C.-Bl. 1869. 422*), also das Bromatom ebenfalls in der Seitenkette enthält; ist demnach durch die zweite der obigen Formeln auszudrücken und als β-Monobromstyrol zu bezeichnen. Dasselbe geht durch Behandlung mit Natrium und Kohlensäure nicht, wie der Verf. hoffte, in Atropasäure, sondern in die neue von ihm als Phenylpropiolsäure bezeichnete Säure über, so genannt, weil sie ihrem ganzen Verhalten nach zur Phenylpropionsäure in demselben Verhältnisse steht, wie die von Overbeck auf ähnliche Weise erhaltene Stearolsäure zur Stearinsäure. 30 Grm. getrocknetes β-Bromstyrol werden mit dem dreifachen Vol. absolutem Aether versetzt, Natrium in fein geschnittenen Scheiben hinzugegeben und durch die in einem langhalsigen Ballon befindliche Mischung ein mässiger Strom trockener Kohlensäure geleitet. Man kühlt durch Eintauchen in Wasser, sammelt nach beendigter Reaction die breiige Masse auf einem Filter, wäscht mit Aether, presst den Salzrückstand aus und vertheilt den Pressrückstand auf einen flachen Teller zur Oxydation des überschüssigen Natriums an der Luft. Darauf löst man in Wasser, filtrirt und fällt aus dem Filtrate die neu gebildete Säure durch Salzsäure. Zur Reinigung neutralisirt man dieselbe mit Barytwasser, entfernt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, fällt von Neuem durch Salzsäure u krystallisirt aus Wasser u. Schwefelkohlenstoff um. Seidenglänzende, lange weisse Nadeln, bei 136—137° (unter Wasser schon bei 80°) schmelzend, in heissem Wasser löslich, sich beim Erkalten als milchige Trübung abscheidend und zuletzt krystallisirend; sehr leicht löslich in Aether und Alkohol (gef. 73,72 C, 4,11 H; 73,98 C, 4,09 H; ber. 73,96 C, 4,12 H). — *Bariumsalz*, $(C_9H_5O_2)_2Ba + 3H_2O$; bei niedriger Temperatur in breiten Blättern krystallisirend, und $(C_9H_5O_2)_2Ba + 2H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur in breiten zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirend. — *Silbersalz*. Weisser flockiger, in Wasser wenig löslicher Niederschlag.

Mit *Brom* giebt die Säure ein Substitutionsproduct, welches 4Br enthält: 1,57 Grm. Säure wurden auf einem Uhrglase in eine Glocke gebracht, in der sich ein Schälchen mit Brom befand

---

*) Fortsetzung von C.-Bl. 1869. 421.

und das Product nach beendigter Einwirkung neben Aetzkalk gestellt. Die Schale hatte 3,72 Grm. an Gewicht zugenommen, was 2 Mol. Br entspricht (ber. 3,44 Grm.). Der Vf. sieht dieses Substitutionsproduct als *Phenyltetrabrompropionsäure* an.

Durch Behandeln mit *Natriumamalgam* geht die Phenylpropiolsäure in *Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure)* über. Das *Bariumsalz* derselben $(C_9H_9O_2)_2Ba + 2H_2O$ gab 7,89 H_2O u. 31,67 Ba; ber. 7,64 H_2O und 31,49 Ba. Die freie Säure glich der Phenylpropionsäure in allen Eigenschaften. — Durch *Oxydationsmittel* erhält man aus der Phenylpropiolsäure Benzoësäure; jene wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt und aus der erkalteten Lösung schied sich die Benzoësäure in flachen Nadeln ab, die nach dem Sublimiren bei 119—120° schmolzen.

Die Phenylpropiolsäure lässt sich auch aus der Bromzimmtsäure durch Abspaltung von BrH gewinnen (bekanntlich hat Overbeck auf dieselbe Weise eine Ueberführung der Bromölsäure in die Stearolsäure erzielt). Da der Vf. von der Darstellung der isomeren Bromzimmtsäuren weitaus die grösste Menge an β-Bromzimmtsäure erhielt, so wandelte er diese nach eine von ihm früher aufgefundenen Methode (Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure) in α Bromzimmtsäure um. Diese wurde dann in wenig heissem Alkohol gelöst u. heisse concentrirte alkoholische Kalilösung im Ueberschusse zugegeben, dann auf dem Wasserbade gekocht, zuletzt zur Trockne eingedampft, in kaltem Wasser gelöst, filtrirt und die Phenylpropiolsäure ausgefällt, welche dann, wie oben angegeben, weiter gereinigt wurde. — Es wurde ein Bariumsalz mit $2H_2O$ und ausserdem (bei langsamem Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung) ein anderes mit $^1/_2 H_2O$ in Form schöner quadratischer Tafeln erhalten; das wasserfreie Salz erhält man in feinen Nadeln beim Kochen eines der wasserhaltigen mit starkem Alkohol. — *Kaliumsalz*, ein weisses krystallinisches Pulver. — *Ammoniaksalz*, farblose und regelmässig gekreuzte Prismen. — *Kupfersalz* $(C_9H_5O_2)Cu + 4H_2O$. Kleine blaue rhombische Blättchen, bei 80—90° unter Wasserverlust schön grün werdend, doch geht hierbei CO_2 weg und das Salz riecht nach Acetenylbenzol. — *Silbersalz*, $C_9H_5O_2Ag$, im Wasser schwer löslicher Niederschlag. — Mit *Bleiacetat* gab das Kaliumsalz einen amorphen, weissen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung.

Zur Erklärung der *Constitution* der Phenylpropiolsäure nimmt der Vf. an, dass zwei Kohlenstoffatome darin mit 3 Affinitäten gesättigt sind. $C_6H_5C{\equiv}C.CO_2H$. In dieser Formel ist die freie Affinität des einen Kohlenstoffatoms mit dem Benzolreste C_6H_5, die andere mit dem Ameisensäurereste CO_2H verbunden.

2) *Acetenylbenzol oder Phenylacetylen*, C_8H_6. — Die Phenylpropionsäure, $C_9H_{10}O_2$, Phenylakrylsäure, $C_9H_8O_2$ und Phenylpropiolsäure, $C_9H_6O_2$, bilden eine natürliche Reihe, deren Regelmässigkeit ihre Erklärung in der zunehmenden Condensation der mittleren Kohlenstoffatome findet, ähnlich wie bei Aethan, $H_3C{-}CH_3$, Aethylen, $H_2C{=}CH_2$, und Acetylen, $HC{\equiv}CH_3$. Von den Phenylderivaten dieser 3 Kohlenwasserstoffe,

$C_6H_5.CH_2$	$C_6H_5.CH$	$C_6H_5.C$
|	||	|||
CH_3	CH_2	CH
Aethylbenzol	Aethenylbenzol, Styrol	Acetenylbenzol,

sind nur die beiden ersteren bekannt, das Acetenylbenzol dagegen nicht. (Bezüglich der Nomenclatur ist auf A. W. Hofmann [*C.-Bl. 1866. 308*] zu verweisen). Dasselbe lässt sich sowohl a) aus der Phenylpropiolsäure durch Abspaltung von CO_2, als auch b) aus dem Styrole durch Wasserstoffentziehung darstellen.

a) Phenylpropiolsäure wird mit Wasser in einer geschlossenen Röhre auf 120° erhitzt. Die Säure löst sich bald und macht schliesslich einem obenauf schwimmenden Oele Platz. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Kohlensäure und bei der Destillation mit Wasser erhält man farblose Oeltropfen von Acetenylbenzol. Die Zersetzung erfolgt nach $C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2H = CO_2 + C_6H_5C.{\equiv}CH$. Bequemer lässt sich die letztere Verbindung durch trockene Destillation des Bariumsalzes der Phenylpropiolsäure erhalten. Dieses Salz riecht schon bei 115° nach Acetenylbenzol (s. o.); bei etwas starkem Erhitzen tritt dann eine plötzliche Reaction durch die ganze Masse ein; es scheidet sich Kohle ab und man erhält geringe Mengen hoch siedender Destillationsproducte. Zur Mässigung der Reaction setzt man dem Bariumsalze sein doppeltes Gewicht Sand oder Natronkalk zu, bringt die Mischung in weite Reagenzröhren, die man vor der Lampe in einen geneigten Schnabel auszieht, verbindet letzteren mit einem Kühlrohre und erhitzt die Röhren gelind. Es destilliren dabei schwach gelblich gefärbte Kohlenwasserstoffe, gemischt mit Wasserdämpfen, über. Das Destillat mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, giebt durch fractionirtes Destilliren schliesslich einen bei 139—140° siedenden Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Acetenylbenzols (gef. 93,83 C, 6,00 H, 93,93 C, 6,16 H; ber. 94,12 C, 5,88 H). Die Dampfdichtebestimmung ergab 3,701 (ber. 3,532).

b) Das Styrol wird zuerst in Styrolbromür, $C_8H_8Br_2$, und dieses dann in Monobromstyrol und letzteres endlich in Acetenylbenzol übergeführt. Das Styrolbromür ist schon von Blyth u. Hofmann durch directe Einwirkung von Brom auf Styrol erhalten worden. Vf. giebt dem Verfahren folgende Modification. 150 Grm. Styrol werden mit dem gleichen Gewichte Chloroform in einem geräumigen Kolben gemischt, dieser in Eiswasser gesetzt und tropfenweise Brom hinzugefügt. Das letztere verschwindet rasch, bis die Reaction vollendet ist; die Mischung ist dann nach dem Erkalten mit einem Krystallbrei erfüllt, den man abpresst und auf Fliesspapier vertheilt der Luft aussetzt, wobei sich das überschüssige Brom verflüchtigt und die Krystalle schneeweiss werden. Um das Bromür in Monobromstyrol umzuwandeln, übergiesst man es mit kochendem Alkohol, fügt concentrirte alkoholische Kalilösung portionenweise hinzu, wobei sich viel Bromkalium ausscheidet, erhitzt mit überschüssiger Kalilösung zum Kochen und mischt mit viel Wasser, wobei das Monobromstyrol als schweres gelbes Oel zu Boden fällt, welches man durch Chlorcalcium trocknet. Dieses wird endlich mit gepulvertem Kalihydrat und Alkohol in Röhren eingeschlossen und auf 120° erhitzt. Hierbei scheidet sich wiederum viel Bromkalium ab; beim Oeffnen der Röhre ist kein Druck wahrnehmbar und die Flüssigkeit riecht stark nach Acetenylbenzol. Der Röhreninhalt wird in Wasser gegossen, welches das überschüssige Kalihydrat und das Bromkalium auflöst, worauf der neu gebildete Kohlenwasserstoff als braunes obenauf schwimmendes Oel sich abscheidet. Durch Destillation im Dampfstrome und Trocknen mit Chlorcalcium wird es vollkommen rein erhalten (gef. 94,39 C, 5,91 H; ber. 94,12 C, 5,88 H).

Metallverbindungen des Acetenylbenzols. Die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe sind bekanntlich durch die Fähigkeit charakterisirt, ein Wasserstoffatom gegen Metalle auszuwechseln und deswegen mit gewissen Metallsolutionen unlösliche Doppelverbindungen zu geben. Bei dem Acetenylbenzol findet diese Metallsubstitution mit grösster Leichtigkeit statt und die Metallverbindungen sind sehr gut charakterisirt. Dieses merkwürdige Verhalten stempelt den neuen Kohlenwasserstoff auf das Entschiedenste zu einer Acetylenverbindung, wenn anders die Bildungsweise desselben noch einen Zweifel über seine Constitution hätte aufkommen lassen. Silberverbindung $2(C_8H_5Ag) + Ag_2O$ (gef. 51,65, 51,63, 51,53, ber. 51,54 Ag). Entsteht durch Versetzen einer sehr verdünnten weingeistigen Lösung des Acetenylbenzols mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat als weisser gallertartiger Niederschlag. In Wasser und Alkohol ausserordentlich schwer löslich; wird durch Salzsäure in Chlorsilber und Acetenylbenzol zersetzt, verpufft beim Erhitzen über 100°. — *Kupferverbindung*, $(C_8H_5)_2Cu_2$ (gef. 58,41 C, 3,18 H, 37,97 Cu; ber. 58,39 C, 3,05 H, 38,56 Cu. Auf ähnliche Weise wie die vorige erhalten als hellgelber, flockiger Niederschlag; wird durch Salzsäure in Chlorkupfer und Acetenylbenzol zersetzt und geht mit alkoholischem Ammoniak, bei Zutritt von Luft stark geschüttelt, in Kupferoxyd und einen neuen Kohlenwasserstoff,

Diacetenylphenol, $C_{16}H_{10}$, über. Dieses krystallisirt beim Vermischen der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung mit heissem Wasser aus und kann durch Umkrystallisiren aus 50procentigem Alkohol als zolllange, sehr spröde, stark lichtbrechende Nadeln erhalten werden. Es schmilzt bei 197°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich selbst in siedendem Wasser, wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, durch concentrirte verharzt und durch concentrirte Schwefelsäure in gelinder Wärme verkohlt. Es geht keine Metallverbindungen ein. Seine Entstehung erklärt sich durch die Gleichung

$$\begin{array}{c}C_6H_5.C\equiv C-Cu\\ \quad\quad\quad\quad |\\ C_6H_5.C\equiv C-Cu\\ \text{Acetenylbenzolkupfer}\end{array} + O = O\left\langle\begin{array}{l}Cu\\ Cu\end{array}\right. + \begin{array}{c}C_6H_5.C\equiv C\\ C_6H_5.C\equiv C\\ \text{Diacetenylphenol.}\end{array}\!\!\Big\rangle$$

Es nimmt 4 Mol. Brom auf (Gewichtszunahme von 0,277 Gr. Substanz im Bromdampfe 1,053 Gr., ber. für 4 Mol. Br. 1,153); mit Pikrinsäure giebt es eine gelbe, schön krystallisirende Verbindung (rhombisch, Krystalle von vom Rath gemessen), welche an der Luft bald matt und undurchsichtig wird und bei 108° schmilzt. Das Acetenylbenzol selbst giebt keine ähnliche Pikrinsäureverbindung.

Das Acetenylbenzol giebt auch eine Natronverbindung von eigenthümlicher Zusammensetzung: $C_6H_5.C_2Na$. Man erhält dieselbe durch Auflösen von Acetenylbenzol in 10 Vol. wasserfreien Aethers und Hinzufügung von Natrium in dünnen Scheiben; dabei entweicht Wasserstoffgas und unter Erwärmung scheidet sich ein weisses Pulver ab, das sich bei einem Ueberschusse von Natrium so lange vermehrt, als Acetenylbenzol in der Flüssigkeit ist. Das Pulver wird abgepresst und kann,

vor Luftzutritt beschützt, aufbewahrt werden. An der Luft entzündet es sich und verglimmt unter Hinterlassung eines schwarzen schwammigen Rückstandes, der aus Kohle und Natriumcarbonat besteht. Mit Wasser zersetzt es sich zu Natron und Acetenylbenzol. Aus dieser Reaction sowie auch aus der Entstehungsweise schliesst der Verf. auf die oben angegebene Formel, welche auch durch folgende Reaction bestätigt wird.

Synthese der Phenylpropiolsäure. Die eben beschriebene Natriumverbindung geht bei der Behandlung mit Kohlensäure mit grösster Leichtigkeit in phenylpropiolsaures Natrium über, nach:

$$C_6H_5.C \equiv CNa + CO_2 = C_6H_5.C \equiv C.CO_2Na$$

Die entstandene Säure hatte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 136—137° und stimmte auch in allen Eigenschaften mit der früher erhaltenen Säure überein. Die Reaction verläuft ohne Nebenproducte. — Der Verf. hat vergeblich versucht, die der Phenylpropiolsäure homologe Säure durch Einwirkung von Chloressigäther auf das Acetenylbenzolnatrium zu erhalten; ebenso wenig ist es ihm gelungen, die obige Reaction zur Synthese der Propiolsäure auf Acetylen, Natrium und Kohlensäure auszudehnen.

3. *Einige Abkömmlinge des Styrols.* — Bei Substitution eines Wasserstoffatomes in der Seitenkette des Styrols sieht die Theorie zwei isomere Verbindungen voraus, die sich durch die verschiedene Stellung des eingetretenen Elementes unterscheiden. Für den Fall der Chlorsubstitution wäre dies z. B. das *α-Chlorstyrol* (*Aethenylbenzolchlorid*), $C_6H_5.CH = CHCl$ u. *β Chlorstyrol* (Aethenylbenzolpseudochlorid) $C_6H.CCl = CH_2$. Es sind nun namentlich durch die genauen Untersuchungen von Blyth und Hofmann verschieden gechlorte und gebromte Abkömmlinge des Styrols bekannt, welche das Haloid in der Seitenkette enthalten und demnach in eine oder die andere der beiden Isomerieklassen gehören. Der aus dem Styrolbromür, $C_6H_5.CHBr.CH_3Br$, durch Entziehung von HBr erhaltene gebromte Wasserstoff ist als *α*-Bromstyrol, $C_6H_5.CH = CHBr$, anzusehen, weil er nach Swarts mit Natrium und Kohlensäure Zimmtsäure giebt. Das entsprechende *β-Bromstyrol*, $C_6H_5.CBr = CH_2$, welches aus der Phenyldibrompropionsäure beim Kochen mit Wasser besteht, weicht in vielen Eigenschaften von der isomeren *α*-Verbindung ab. Während die Klasse der *α*-Verbindungen einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch besitzt und leicht den Austausch des Haloids zeigt, kommt den *β*-Verbindungen eine grosse Beständigkeit zu und haben dieselben einen sehr feinen und lieblichen Geruch. — Von den Chlorsubstitutionsproducten ist das *α*-Derivat wenig untersucht; über das *β*-Chlorstyrol, welches beim Kochen der Zimmtsäure mit Chlorkalk, sowie bei der Bildung von Phenylchlormilchsäure als Nebenproduct entsteht, giebt der Verf. im Nachfolgenden genaue Angaben. Ferner hat Friedel bei der Behandlung des Methylacetons der Benzoësäure mit Fünffach-Chlorphosphor ein Dichlorid erhalten, dem seiner Entstehung nach die Formel $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ zukommt. An weingeistiges Kali giebt dasselbe HCl ab, es entsteht also ein Chlorstyrol, das der Theorie nach mit dem *β*-Chlorstyrol identisch sein müsste. Da indess nach persönlichen Mittheilungen von Friedel an den Vf. dasselbe eher dem *α*-Chlorstyrol gleicht, so herrscht hier ein Widerspruch, den der Vf. durch ein genaues Studium der in Rede stehenden Körper zu lösen beabsichtigte, indess bis jetzt daran verhindert ist.

Gechlorte Styrole. — *α-Chlorstyrol*, $C_6H_5.CH = CHCl$, entsteht nach Blyth und Hofmann durch Destillation des Styrolchlorids, $C_8H_8Cl_2$, für sich oder mit Aetzkalk. — *β-Chlorstyrol*, $C_6H_5CCl = CH_2$, wurde zuerst im unreinen Zustande von Stenhouse beim Behandeln von alkalischen Zimmtsäurelösungen mit Chlorgas oder durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali oder von Chlorkalk auf Zimmtsäure erhalten. Verf. hat bei der Darstellung der Phenylchlormilchsäure durch Einwirkung von Chlor auf eine verdünnte Lösung von zimmtsaurem Natrium mit Natriumcarbonat eine ziemliche Menge dieser Verbindung als Nebenproduct erhalten. Nach gehöriger Reinigung stellte dieselbe ein vollkommen farbloses Oel dar, welches bei einem Drucke von

40 Mm. bei 112° siedete und auch bei gewöhnlichem Luftdrucke unzersetzt destillirt werden kann; bei 766 Mm. beträgt der Siedepunkt 199°. Spec. Gew. 1,112 bei 22,3°. Geruch äusserst lieblich nach Hyacinthen. — Ausser Phenylchlormilchsäure wird das β-Chlorstyrol erhalten, indem man jene mit Wasser auf 200—220° erhitzt. Man erhält einen ölartigen Körper, der im gereinigten Zustande die Eigenschaften des β-Chlorstyrols zeigt. Die Zersetzung geschieht nach:

$$C_9H_9ClO_3 = C_8H_7Cl + H_2O + CO_2.$$

Giebt man dem β-Chlorstyrol die oben angenommene Structurformel, so würde demgemäss die der *Phenylchlormilchsäure* $C_6H_5.CHCl.CHOH.CO_2H$ sein. Durch Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumdichromat giebt das β-Chlorstyrol Benzoësäure und Salzsäure. Beim Erhitzen mit weingeistigem Kali und Cyankalium auf 200—250° findet eine theilweise Verharzung statt; es konnte aber in keinem Falle Chlorkalium nachgewiesen werden.

Gebromte Styrole. — *α-Bromstyrol*, $C_6H_5.CH = CHBr$, entsteht durch Kochen von Styroldibromür mit weingeistigem Kali: gelblich-schwarzes Liquidum, von scharfem, die Augen zu Thränen reizendem Geruche, konnte nicht in einem für die Analyse hinreichend reinem Zustande gewonnen werden. — *β-Bromstyrol*, $C_6H_5CBr = CH_2$, entsteht neben Bromwasserstoff und Kohlensäure beim Kochen von Phenyldibrompropionsäure mit Wasser, während ein anderer Theil jener Säure in Phenylbrommilchsäure übergeht. Hellgelbes Oel von feinem Hyacinthengeruche, bei 288° unzersetzt siedend (gef. 51,04 C, 3,84 H, 42,84 Br; ber. 52,46 C, 3,83 H, 43,71 Br). Auch aus Phenylbrommilchsäure lässt sich die Verbindung darstellen, indem jene bei 200° beim Erhitzen mit Wasser ganz analog der Phenylchlormilchsäure zerfällt nach: $C_9H_9BrO_3 = C_8H_7Br + CO_2 + H_2O$. Die Structurformel der Phenylbrommilchsäure wäre demnach $C_6H_5.CBrH.CHOH.CO_2H$. Auch das β-Bromstyrol giebt beim Oxydiren mit Salpetersäure und chromsaurem Kali leicht Benzoësäure und wird von weingeistigem Kali wie die entsprechende Chlorverbindung zersetzt.

Nach dem Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich, wie der Vf. schon in seiner ersten Abhandlung (*C.-Bl. 1867. 872*) ausgesprochen hat, die aromatischen Säuren von zwei Gesichtspunkten auffassen: man kann sie nämlich sowohl als Derivate des Benzols, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Reste organischer Säuren ersetzt sind, oder als Fettsäuren betrachten, in welchen der Benzolrest oder der einatomige Rest eines seiner Abkömmlinge für ein Wasserstoffatom substituirend eingetreten ist. Für die Phenylpropionsäure ist dieses Verhältniss ein besonders einfaches: nach der letzteren Anschauungsweise ist diese Verbindung eine Propionsäure, in welcher ein Wasserstoffatom durch den Benzolrest vertreten ist. Die Gruppe C_6H_5 *markirt* somit gewissermassen eines der 3 Kohlenstoffatome der Propionsäure und ermöglicht dadurch, dieses Atom in den vielen Umsetzungen, deren die Säure fähig ist, immer wieder zu erkennen. (*Ann. Chem. Pharm. CLIV. 137.*)

Ueber die Iva (Achillea moschata),

von

Dr. A. v. Planta-Reichenau.

Das vor der Blüthe gesammelte Kraut der Achillea moschata (Wildfräuleinkraut) ohne Wurzel wurde getrocknet, gröblich gepulvert, mit Wasser destillirt und so das ätherische Oel abgeschieden. Das rückständige wässrige Decoct wurde zur Extractdicke eingedampft, das ausgepresste Kraut wieder vollkommen getrocknet und mit Alkohol extrahirt, so lange die ablaufende Flüssigkeit nur noch schwach grünlich gefärbt war, keinen bitteren Geschmack mehr zeigte und sich mit Wasser nicht mehr trübte. Von dem alkoholischen Extracte wurde dann der Alkohol im Wasserbade abdestillirt. In den so destillirten Präparaten fanden sich folgende einzelnen Bestandtheile:

1) *Ivaöl.* Ist im Rohzustande bläulichgrün, nicht unangenehm riechend und im Geschmacke an Pfeffermünzöl erinnernd; sp. Gew. 0,9346 bei 15°. Es beginnt bei 170° zu sieden, die Hauptmenge geht zwischen 180 und 210° über; nur wenig gelblich gefärbtes, zwischen 210 und 230°, über 230—260° erscheint das Destillat braun und riecht nach Wermuth. Erhitzt man auf 290°, so füllt sich der Destillirkolben mit übelriechenden scharfen Dämpfen und die Zersetzung des nicht mehr flüchtigen harzartigen Rückstandes beginnt. Dieser ist dunkelbraun, zähflüssig, nicht löslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in Aether und Terpentinöl unter Hinter-

lassung eines klebrigen Pulvers; er schmeckt nicht bitter und ist klebrig. Von dem Destillate wurden 4 Fractionen destillirt. I. 170—190°; II. 190—210°; III. 210—230°; IV. 230—260° (gef. I. 79,69 C, 11,55 H; II. 79,66 C, 11,28 H; III. 78,95 C, 11,31 H; IV. 78,51 C, 10,70 H; die Formel $C_{12}H_{20}O$ verlangt 80,00 C, 11,11 H). Der Harzrückstand im Kölbchen wurde in Aether gelöst; die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand nach dem Trocknen analysirt (gef. 82,01 C, 10,84 H; ber. für die Formel $C_{14}H_{20}O$, 82,34 C, 9,80 H). Hiernach lässt sich annehmen dass das rohe Ivaöl aus einem einzigen flüchtigen Körper und einer harzartigen nicht unzersetzt flüchtigen Substanz besteht. Das reine Oel (170—210°) dessen Moleculargewicht wahrscheinlich durch die Formel $C_{24}H_{40}O_2$ ausgedrückt ist, nennt der Verf. *Ivaol*; es ist eine klare schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von äusserst angenehmen kräftig ätherischen Geruch und bitterem Geschmacke.

2) *Ivaïn.* Dasselbe ist im alkoholischen Extracte enthalten. Vf. schied es daraus ab, indem er die dunkelgrüne filtrirte Flüssigkeit mit überschüssiger alkoholischer Bleizuckerlösung auf dem Wasserbade erwärmte, von dem Niederschlage abfiltrirte, das Filtrat etwas concentrirte, das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernte und das Filtrat vom Schwefelblei auf dem Wasserbade vollkommen eindampfte, bis kein Alkoholgeruch mehr bemerkbar war. In dem Rückstande sind ausser dem Ivaïn noch das Achilleïn und Moschatin (s. u.) enthalten, welche beide in Essigsäure löslich sind. Man zog deshalb den Abdampfrückstand so lange mit Essigsäure aus bis die Abgüsse farblos waren, wusch mit Wasser nach, bis auch dieses farblos ablief und die ölige schmierige Masse, die anfangs im Wasser untersank, oben aufschwamm. Dieselbe wurde dann in absolutem Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt und eingedunstet. Der Rückstand hiervon war das Ivaïn. In concentrirter alkoholischer Lösung schwach gelblich, im trockenen Zustande etwas dunkler, von der Consistenz des Terpentins, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; von beispiellos bitterem Geschmacke und eigenthümlichem Geruche; verbrennt auf Platinblech vollständig mit russender Flamme. Die Analyse ergab die Formel $C_8H_{14}O$ (gef. 75,66 C, 11,32 H; 75,81 C, 11,12 H; ber. 76,19 C, 11,11 H). Wenn man diese Formel verdreifacht und die des Ivaols verdoppelt, so könnte man das Ivaïn als das Hydrat des Ivaols betrachten:

$$\underset{\text{Ivaol}}{C_{24}H_{40}O_2} + H_2O = \underset{\text{Ivaïn.}}{C_{24}H_{42}O_3}$$

3) *Stearinsäure* findet sich in dem Niederschlage, der sich beim Erkalten des Destillationsrückstandes von dem alkoholischen Auszuge der Pflanze in den Sammelflaschen bildet.

4) *Achilleïn* wird am Besten aus dem wässrigen Extracte erhalten. Dieses wurde im Porzellanmörser mit immer neuen Mengen absolutem Alkohol geknetet, so lange die Flüssigkeit sich färbte und bitter schmeckte. Die braune alkoholische Lösung wurde vom Alkohol vollkommen befreit und der Rückstand mit destillirtem Wasser geschüttelt. Letzteres trübt sich zunächst durch Ausscheiden von Moschatin rothbraun, welches sich aber in Achilleïn wieder löst, bis zuletzt bei vermehrtem Wasserzusatze fast alles Moschatin in flockiger Form sich ausscheidet. Letztere wurde dann mit Wasser gewaschen, so lange das Filtrat von Achilleïn noch grün gefärbt war und bitter schmeckte Die so gewonnene Lösung enthielt ausser dem Achilleïn noch etwas Moschatin und verschiedene organische Säuren, welche man durch mehrtägiges Schütteln mit erneutem Bleioxydhydrate entfernte. Die abfiltrirte, kaum mehr gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, das Filtrat vom Schwefelblei auf dem Wasserbade eingedampft, in absolutem Alkohol gelöst, wieder eingetrocknet und in Wasser gelöst; es wurde dann abermals eingetrocknet und erst dann als reines Achilleïn betrachtet, wenn es in absolutem Alkohol wie in Wasser vollkommen klar löslich war. Eingetrocknete, spröde, braunrothe Masse mit weingelber Farbe in Wasser löslich, an der Luft rasch Feuchtigkeit anziehend, von eigenthümlichem Geruche, stark bitterem aber nicht unangenehmen Geschmacke, sehr leicht in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol, leichter in verdünntem Weingeiste, gar nicht in Aether löslich; Reaction deutlich alkalisch. Beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak gebend. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$ (gef. 43,32 C, 6,75 H, 5,34 N; ber. 43,84 C, 6,96 H, 5,12 N). Dieser Körper ist jedenfalls identisch mit dem von ZANON aus der gewöhnlichen Schaafgarbe abgeschiedenen Achilleïn genannten Körper. Zur Vergleichung bereitete sich der Vf. solches und fand bei der Analyse: 43,72 C, 6,82 H, 5,35 N.

5) *Moschatin* findet sich neben dem Achilleïn in dem alkoholischen Auszuge

des wässrigen Ivaextractes. Man löst die durch Behandeln des Destillationsrückstandes von diesem alkoholischen Auszuge mit Wasser entstandene flockige Ausscheidung in absolutem Alkohol auf, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, erwärmt mit Wasser und wäscht schliesslich mit kaltem Wasser aus, bis die Masse sich unter Wasser leicht pulvern lässt. Wenig hygroskopisch, trocken pulvrig, Geschmack mehr aromatisch bitter, als der des Achilleïns, in Wasser kaum löslich, leichter löslich in absolutem Alkohol; in achilleïnhaltigen Flüssigkeiten geht seine Lösung wesentlich leichter von Statten, schmilzt unter Wasser und wird von heissem Wasser leichter aufgenommen, scheidet sich beim Erkalten in Pulverform wieder aus. Formel: $C_{21}H_{26}NO_7$ (gef. 61,67 C, 6,65 H; 61,52 C, 6,65 H, 3,38 N; ber. 62,22 C, 6,66 H, 3,45 N).

6) *Achilletin* entsteht aus dem Achilleïn durch Einwirkung von Schwefelsäure. Man erwärmt die wässrige Lösung des letzteren mehrere Tage lang im Rückflusskühler mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich ein dunkelbraunes Pulver abscheidet, Zucker entsteht u. ausserdem ein flüchtiges, äusserst aromatisch riechendes Product, u. wie es scheint, auch Ammoniak auftritt. Nicht bitter, in Wasser unlöslich, in Weingeist schwer löslich, in weingeistiger Lösung von gewürzhaftem Geschmack; Formel: $C_{11}H_{17}NO_4$ (gef. 58,43 C, 7,03 H, 6,26 N; 58,15 C, 7,48 H, 6,16 N). (*Ann. Chem. Pharm. CLV. 145*).

Ueber Desinfection.

Im Auftrage des Vorstandes der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin

von

O. Liebreich. O. Schür. H. Wichelhaus.

I. **Auswurfstoffe und Abfälle.** Steckbecken*: Lösung von übermangansaurem Kalium oder Carbolsäurewasser.

Eiterbecken*: dito.

Spucknäpfe: Carbolsäurepulver.

Nachttöpfe*: Ausspülung mit Carbolsäurewasser.

Nachtstühle: Carbolsäurepulver beim Stehen, Lösung von übermangansaurem Kalium bei sofortiger Entleerung.

Closetts mit getrennten Auswurfstoffen: Carbolsäurepulver (feste A.) Carbolsäurewasser (flüssige A.).

Wasser-Closetts: Carbolsäurewasser.

Abtritte mit Senkgruben ohne Stallmist oder mit Tonnen (auf die Umgebung noch besonders zu achten): Carbolsäurepulver; Chlormanganlauge; Eisenvitriol und andere Metallsalze.

Abtritte mit Stallmist: Carbolsäurepulver oder Besprengen mit Carbolsäurewasser.

Röhrenleitungen an Abtritten: Carbolsäurewasser.

Latrinengruben an Etappenstrassen und Bivouaks: Kalk, Gyps oder mindestens Erde; häufiger Wechsel der Lage.

Düngerhaufen: Carbolsäurepulver.

Pissoirs mit Tonnen und deren Abflüsse (Urinwinkel): Carbolsäurewasser oder Chlorkalklösung.

Gebrauchte Charpie, Bandagen, Eiterlappen etc.: Zum Zwecke des Verbrennens oder Vergrabens in Blechgefässen zu sammeln, die übermangansaures Kalium oder Carbolsäure enthalten. Findet sich dergleichen in Senkgruben vor, so ist Chlorkalk anzuwenden.

* Nach dem Ausspülen ist von der genannten Lösung in den Gefässen zu belassen.

Lagerstroh, Heu u. dergl. von Verwundeten-Transporten, durchfeuchtete Matratzen: (Die wieder zu gebrauchenden Matratzen siehe Wäsche.) Chlorkalk; dann sobald als möglich zu verbrennen.

Thierische Abfälle von Schlächtereien und anderem Betriebe: sind tief zu vergraben und mit Aetzkalk oder Chlorkalk zu verschütten.

II. **Geschlossene Räume.** Krankenräume, Eisenbahn-Waggons (ebenso zu behandeln sind Transportmittel aller Art), Viehställe (besonders zu berücksichtigen die Krippen), Arbeitssäle in Fabriken, Schulen, Gefängnissräume, Wachtlocale, Monturkammern, Waschräume, Kasernen, Apartements, Pissoirs, Operationszimmer, Leichenkammern, Speicher mit thierischen Vorräthen, Schlachthäuser, Zwischendecke von Schiffen: Die Fussböden zu scheuern mit Carbolsäurewasser oder Chlorkalklösung. Die Wände und Decken mit Carbolsäure und Kalk zu tünchen. Die Luft zu verbessern durch Lüften u. Verdampfen von Holzessig oder Carbolsäure (aus Pulver). Sind die Räume unbenutzt — und nur dann ist eine wirkliche Desinfection der Luft möglich — so werden die Böden mit Chlorkalklösung oder Bleichflüssigkeit (Eau de Javelle etc.) oder Chlormanganlauge gescheuert. In Schaalen aufgestellt wird: Chlorkalk mit Salzsäure oder mit Essigsäure oder conc. Salpetersäure oder Salpetersäure mit Stanniol. Verbrannt wird Schwefel (am besten Schwefelfäden) auf Thongeschirren. Nach diesen Räucherungen ist auszulüften und mit Carbolsäurewasser zu besprengen.

III. **Offene Räume.** Hofräume, Marktplätze, Feldschlächtereien, Begräbnissplätze, Schlachtfelder, verlassene Verbandplätze: Vor Allem die Ursachen der Schädlichkeit (faulende Reste, Leichen etc.) zu entfernen, zu vergraben oder zu verschütten (mit Chlorkalk, Kalk oder Erde). Ausserdem sind grössere Flächen womöglich mit Sprengwagen, die Chlormanganlauge enthalten, zu befahren. Schnellwachsende Pflanzen einzusäen, ist sehr zu empfehlen.

IV. **Wasser.** Trinkwasser wird am sichersten unschädlich gemacht durch vorheriges Abkochen. Sonst geringer Zusatz von übermangansaurem Kalium (so dass das Wasser kaum gefärbt erscheint). Trübes oder beim Stehen sich trübendes Wasser kann durch etwas Alaun oder reine Soda geklärt werden. Die Kohlenfilter bleiben nur wirksam, wenn sie häufig bei Luftabschluss ausgeglüht werden. Im Uebrigen berücksichtige man die „Gesundheitsregeln für die Soldaten im Felde" des Berliner Hülfsvereins. Fliessende oder stehende Wasser (Rinnsteine, Strassenkanäle, Abflüsse aller Art, Tümpel etc.): sind mit möglichst viel Wasser im Fluss zu erhalten oder in Fluss zu bringen und werden mit Lösung eines der folgenden Mittel häufig versetzt: Carbolsäure — Aetzkalk, Chlormagnesium und Theer (Süvern'sche Masse) — Thonerdesalze, Chlormanganlauge oder andere Metallsalze.

V. **Leib- u. Bettwäsche, Bekleidungsstücke etc.** Wäsche ist nach dem Gebrauche sofort mit Carbolsäurewasser zu besprengen; dann in kochendes Wasser zu bringen und einige Zeit darin zu belassen. Matratzen, Uniform- und Bekleidungsstücke werden am besten auf 100—120° C. (80—95° R.) erhitzt (in Backöfen) und nachher ausgeklopft. Wo dies nicht thunlich, sind besonders inficirte Stücke zu verbrennen; die anderen mit Carbolsäurewasser zu durchtränken und nachher in warmen Räumen zu trocknen.

VI. **Lebendes Vieh und Menschen,** die persönliche Berührung mit kranken Stoffen gehabt haben: Das Vieh ist mit Carbolsäurewasser überall und noch besonders an den Weichtheilen zu besprengen. Menschen haben Hände etc. mit Lösungen von übermangansaurem Kalium zu waschen.

VII. **Leichen**, die transportirt werden sollen: Sind mit Carbolsäurewasser zu besprengen und in Tücher zu wickeln, welche mit Chlorkalklösung (conc. 1 : 20) getränkt sind.

Womöglich ist die Bauchhöhle, wenn auch nur wenig, zu öffnen, und fester Chlorkalk hineinzubringen.

VIII. **Wunden**: Die Behandlung muss dem ärztlichen Ermessen überlassen bleiben. Es wird aber darauf aufmerksam gemacht, dass nur Lösungen von reinem übermangansaurem Kalium und reine Carbolsäure benutzt werden dürfen.

IX. **Vorschriften zur Herstellung der Mittel.** Lösung von übermangansaurem Kali soll enthalten: 1 Theil des reinen Salzes in 100 Theilen Wasser; wenn nur rohes Salz vorhanden, sind 5 bis 10 Theile zu nehmen; wirkt desinficirend auf Flüssigkeiten, bei festen Massen nur an der Oberfläche. Carbolsäurewasser wird erhalten durch Lösen von 1 Theil reiner krystallisirter Carbolsäure (die durch Einstellen des Gefässes in warmes Wasser flüssig wird) in 100 Theilen Wasser. Rohe Carbolsäure — deren Werth sehr unbestimmt — ist in mindestens doppelter Menge zu nehmen. Carbolsäurepulver wird hergestellt durch Vermengen von 100 Theilen Torf, Gyps, Erde, Sand, Sägemehl, Kohlenpulver mit 1 Theil Carbolsäure, die vorher mit Wasser angerührt wurde. Hierfür rohe Carbolsäure (mindestens doppelte Menge) zu empfehlen. Carbolsäuresalze sind in doppeltem Verhältnisse der Säure anzuwenden. Tünchen mit Carbolsäure: 1 Thl. Carbolsäure mit 100 Theilen Kalkmilch zu mischen. Chlorkalklösung soll 1 Theil in 100 Theilen Wasser enthalten. Brom — das wegen seiner äusserst heftigen Wirkung nur in kleinen Mengen verschickt zu werden braucht und daher Chlorkalk und dgl. ersetzen kann, wo solche Mittel nicht hingeschafft werden können — wird beim Schütteln mit Wasser von letzterem aufgenommen. Dieses Bromwasser kann nur von Sachverständigen hergestellt werden. Lösungen von Eisenvitriol und anderen Metallsalzen werden durch Ansetzen von Wasser mit einem Ueberschusse des betreffenden Salzes und häufiges Umrühren gewonnen. Süvern'sche Masse: 100 Thle. gelöschter Kalk, 15 Thle. Steinkohlentheer und 15 Thle. Chlormagnesium mit Wasser.

Technische Notizen.

Verfahren zum Copiren von Drucksachen aller Art und Bleistiftzeichnungen; von C. Puscher. Man bereitet eine Kalkseife, indem man einen Theil gute Kernseife in 12 Th. heissem Wasser löst und dazu so lange eine sehr verdünnte Chlorcalciumlösung setzt, als noch ein weisser Niederschlag entsteht. Ein Ueberschuss von letzterem schadet nicht. Die weiss gefällte Kalkseife wird auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen; während dessen löst man 4 Th. Kernseife in 24 Th. Wasser auf, lässt die Lösung erkalten, mischt dann den dickbreiigen Niederschlag der Kalkseife hinzu und erhitzt unter stetem Umrühren bis zum Kochen. Hierbei löst sich die Kalkseife in der Natronseife vollständig auf und scheidet sich beim Erkalten in höchst fein vertheiltem Zustande aus. Das Ganze bildet nun einen weissen dicklichen Saft, der sich unverändert in geschlossenen Gefässen aufbewahren lässt. — Um zu copiren, bestreicht man starkes Concept- oder Maschinenpapier auf seiner glatten Seite mittels eines Schwämmchens mit dem obigen Präparate gleichmässig und lässt dasselbe so weit abtrocknen, dass nur noch geringe Feuchtigkeit vorhanden ist, was nach Verlauf von wenig Minuten der Fall ist. Die Rückseiten des Papieres werden nun mit einem in französisches Terpentinöl getränkten Schwämmchen schwach bestrichen, so dass die Papiere durchsichtig erscheinen. Dann legt man dieselben auf die zu copirenden Drucksachen und beides auf eine harte Unterlage (Lithographenstein, Glas- oder polirte Malplatte), hält das obere Papier fest und überfährt dasselbe mit einem guten Falzbeine. Wenn die richtige Tränkung stattgefunden hat, so erhält man nach dem Verdunsten des Terpentinöles ganz tadellose schwarze Copieen ohne Verletzung oder Schwächung des Originals in der Farbe. Sind die Papiere zu stark mit Terpentinöl getränkt, so werden die Copieen verschwommen. Mangel an Terpentinöl giebt nur unvollkommene oder nicht kräftig gefärbte Abdrücke. Alte Drucksachen werden vorher zwischen mit Terpentinöl angefeuchtetem Löschpapier gelegt, beschwert einige Stunden liegen gelassen. Verf. hat nach solcher Vorbereitung noch von 200 Jahre alten Holzschnitten 6 Copieen vom Originale abnehmen können. (*Bair. Gewerbez. 1870. Nr. 16; pol. Journ. AXCVII. 435*).

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 43. **Chemisches Central-Blatt.** 26. October 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Th. Andrews, Die Continuität der gasigen und flüssigen Zustände der Materie. *(Poggend. Ann. Ergänz. V. 64; C.-Bl. 1870. 177*. 305*.)* — **J. M. Heath**, Die Principien der Thermodynamik. *(Philos. Mag. [4] XL. 218.)* — ***J. H. Schüller**, Untersuchungen über die spec. Wärmen der Flüssigkeitsgemische. *(Poggend. Ann. Ergänz. V. 116.)* — **Arch. Cazin**, Die innere Arbeit in Gasen (Fortsetzung). *(Philos. Mag. [4] XL. 197; vgl. C.-Bl. 1870. 545.)* — ***Will. Huggins**, Ueber die Spectren der Erbinerde und anderer Erden. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 546.)* — **Charles Tomlinson**, Uebersättigte Salzlösungen. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 533; Ch. News XXII. 90. 97. 109.)* — **Archibald Liversidge**, Uebersättigte Salzlösungen. *(Ch. News XXII. 90. 97.)* — **J. G. Grenfell**, Uebersättigte Salzlösungen. *(Ch. News XXII 87.)* — ***H. Schröder**, Die Bedingungen, von welchen die Entwicklung von Gas- und Dampfblasen abhängig ist, und die bei ihrer Bildung wirksamen Kräfte. *(Poggend. Ann. Ergänz. V. 87.)* — ***H. Wurtz**, Die Temperatur und das Erhitzungsvermögen der Flammen (Antwort auf die Einwände von Watts, C.-Bl. 1870. 369). *(Ch. News XXII. 102.)* — **W. Skey** hat Versuche angestellt über die *Erhöhung der Temperatur des Gebläses durch Anwendung von heisser Luft.* Die geblasene Luft hatte eine Temperatur von ungefähr 260° C., die Gebläseöffnung einen Durchmesser von $^1/_{30}$ Zoll, das Brennmaterial war Stearin. In dem Gebläse schmolzen Magnetit, Kalifeldspath, Glimmer leicht, schwer schmelzbares Glas wurde sehr weich; es schmolzen ferner Platin, Pfeifenthon, Agat, Opal, Feuerstein; Thonerde verglaste, Quarzkrystalle konnten jedoch nicht zum eigentlichen Schmelzen gebracht werden. — Wahrscheinlich lässt sich mit einem solchen Gebläse auch ein intensiveres Licht erzeugen, ähnlich wie mit dem Knallgasgebläse. *(Ch. News XII. 103.)* — ***Ch. Griffin** giebt Abbildung und Beschreibung eines kleinen *Gasofens*, mit dem man Weissgluth erzielen, z. B. 3 Pf. Eisen in $1^1/_2$ St. schmelzen kann. Der Schmelzofen lässt sich leicht in einen Muffelofen umwandeln. *(J. ch. Soc. [2] VIII. 280.)* — ***Robert H. Richards**, Versuche zur Verbesserung der Bunsen'schen Luftpumpe. *(Ch. News XXII. 77.)* — **J. Blodget Britton** beschreibt eine *Burette* zur volumetrischen Analyse mit einer neuen Ausflussvorrichtung. Das untere Ende ist ausgezogen und in einem Winkel von etwa 25° nach aussen gebogen. Sie ist an einem hölzernen Stative befestigt und ihr unteres Ende oberhalb der Krümmung wird von einem gleichfalls am Stative befestigten Holzklotze umfasst, vor welchem die Ausflussöffnung mündet. Ein federndes Stahlblatt, das auf dem Holzklotze befestigt ist, presst ein am Stahlblatt aufgenietetes Stückchen Kork gegen die Ausflussöffnung. Durch einen Stift, der durch das Stativ hindurchgeht, kann das federnde Blatt zurückgedrängt werden. *(Journ. Franklin Inst.; Ch. News XXII. 66.)* — **H. Wild**, Die Bestimmung des Gewichts von einem Cubikdecimeter Wasser bei 4° C. *(Poggend. Ann. Ergänz. V. 15; C.-Bl. 1870. 498.)*

*A. **Butlerow**, Ueber die chemische Structur einiger ungesättigten Kohlenwasserstoffe. *(Mém. St. Pétersb. XV. Nr. 7.)* — **H. E. Armstrong**, Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Chlor- und Schwefelverbindungen. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 502; C.-Bl. 1870. 18. u. 370.)* — **W. R. Nichols**, saure oxalsaure Salze. *(Proc. Amer. Assoc. Adv. Sc. 1869; Vjhrsschr. prakt. Pharm. XIX. 556; C.-Bl. 1870. 546.)* — **W. R. Nichols** hat die *Löslichkeit einiger oxalsauren Salze* bestimmt und giebt darüber Folgendes an:

		Temp.	100 Th. Lösung enthalten	100 Th. Wasser lösen	1 Th. Salz löst sich in
Oxalsäure	$C_2O_6 + 3HO$	14,5	8,73	9,56	10,46
Einfach-oxals. Natron	$NaO, + C_2O_3$	13	3,06	3,16	31,60
Zweifach-oxals. Natron	$NaO,2C_2O_3 + 3HO$	10	1,45	1,48	67,57
Einfach-oxals. Kali	$KO,C_2O_3 + HO$	16	24,81	32,99	3,03
Zweifach-oxals. Kali	$2(KO,2C_2O_3) + 3HO$	8	3,68	3,82	26,21
Vierfach-oxal. Kali	$KO,4C_2O_3 + 7HO$	13	1,78	1,81	55,25
Einfach-oxals. Ammoniak	$NH_4O,C_2O_3 + HO$	15	4,05	4.22	23,69
Zweifach-oxals. Ammoniak	$NH_4O,2C_2O_3 + 2HO$	11,5	5,80	6,26	15,97
Vierfach-oxals. „	$NH_4O,4C_2O_3 + 7HO$	7,75	2,46	2,52	39,68

(Vjhrsschr. prakt. Pharm. 559.) — **J. Stenhouse**, Ueber *Furfuranilin* und *Furfurtoluidin*. Am reichlichsten und billigsten erhält man das *Furfurol* bei der Darstellung von Garancin durch Kochen von Krapp mit Schwefelsäure; versieht man die hölzernen Kocher mit Condensatoren, so lässt es sich ohne grosse Kosten gewinnen. Furfurol entsteht auch beim Kochen irgend welchen Krapps mit schwefelsaurer Thonerde. Das rohe F. (aus Krapp, Kleie, Sägespänen etc.) ist stets mit einem anderen aromatischen Oele verunreinigt, das Vf. *(Ann. Ch. Pharm. LXXIV. 282) Metafurfurol* genannt hat; dieses hat einen höheren Siedepunkt und oxydirt sich leichter als das F., so dass es bei wiederholter Destillation in ein braunes Harz verwandelt wird, das in der Retorte bleibt. Die Gegenwart des Metafurfurols im F. ist auch die Ursache, dass das F. beim Aufbewahren so schnell seine Farbe ändert; denn das Metafurfurol wird nicht blos selbst zersetzt, sondern überträgt auch die Oxydation auf das F. Einfacher und sicherer lässt sich das F. reinigen, wenn man es mehrere Stunden mit sehr verdünnter Schwefelsäure digerirt und von Zeit zu Zeit eine kleine Menge saures chroms. Kali zusetzt; das vom Wasser getrennte und über Chlorcalcium getrocknete F. destillirt dann constant bei 161°, hat einen viel angenehmeren Geruch als vorher; ist fast farblos und kann unter Wasser der Luft monatelang ausgesetzt werden, ohne viel dunkler zu werden. Der Brechungsindex des F. für die Linie D beträgt bei 20° C. 1,520. — In Berührung mit Anilin nimmt das F. eine rosenrothe Färbung an und färbt dann Papier, Leinen und Seide ebenso, aber die Farbe ist unbeständig; ebenso verhält sich nach J. Persoz *(Rep. chim. appl. 1860. 220)* das essigsaure Anilin. Setzt man jedoch F. zu einer starken alkoholischen Lösung von salzsaurem Anilin, welche überschüssiges Anilin enthält, so färbt sich die Flüssigkeit tief roth und nach einigen Minuten erstarrt sie zu einer purpurfarbenen, perlmutterglänzenden, krystallinischen Masse von salzsaurem *Furfuranilin*, $ϴ_{17}H_{18}ϴ_2N_2.ClH$. Man löst 46 Thl. Anilin und 65 Thl. salzsaures Anilin in 400 Thl. warmem Alkohol, und setzt dazu eine Lösung von 48 Thl F. in gleichfalls 400 Thl. Alkohol. Die Krystalle werden mit wenig Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt (gef. 64,30 p. c. ϴ und 6,44 H, 64,21 ϴ und 5,77 H, 8,42 N, 11,18 und 11,23 Cl; ber. 64,05 ϴ, 5,97 H, 8,79 N und 11,14 Cl). Das Salz ist unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser, zersetzt sich langsam beim Kochen mit Wasser, löst sich in siedendem Weingeist u. krystallisirt beim Erkalten in kleinen, schön purpurfarbenen Nadeln aus, die beim Trocknen Metallglanz annehmen. In trockner Luft, bei Abschluss des Lichtes, sind die Krystalle beständig, zersetzen sich aber schnell beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien. Das salpetersaure Furfuranilin, $ϴ_{17}H_{18}ϴ_2N_2.Nϴ_3H$, erhält man als halbfeste Masse beim Mischen einer Lösung von 23 Thl. Anilin und 39 Thl. salpetersaurem Anilin in 200 warmem Alkohol mit einer Lösung von 24 Thl. F. in 200 Alkohol (gef. 59,28 ϴ und 6,04 H; ber. 59,13 ϴ und 5,51 H); es ist dem salzsauren Salze sehr ähnlich, löst sich aber viel leichter in siedendem Weingeiste und bildet grössere Krystalle. Löst man 23 Thl. Anilin und 35 Thl. schwefels. Anilin in 3000 Thl. siedendem Alkohol und setzt eine Lösung von 24 Thl. F. in 200 siedendem Weingeiste hinzu, so wird die Mischung dunkelroth und setzt beim Erkalten kleine purpurne Krystalle von schwefelsaurem Furfuranilin ab, die aber mit farblosen Krystallen von schwefels. Anilin verunreinigt sind. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol zersetzte sich das meiste Salz zu schwefels. Anilin. Statt des oxalsauren Furfuranilins wurde oxalsaures Anilin und eine dunkelrothe theerartige Masse erhalten. Um die freie Basis zu erhalten, wurde salzsaures oder salpetersaures Furfuranilin mit Wasser zu einem Teige angerührt, mit starkem Ammoniak versetzt, wobei die Substanz hellbraun wurde, und die weiche plastische Masse mit warmem Wasser gewaschen. Die Basis hat dann das hellbraune glänzende Ansehen des Stocklackes und kann in weichem Zustande in Fäden ge-

zogen werden. Sie löst sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in Aether und in Alkohol; aus der alkoholischen Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure das salzsaure Salz abgeschieden. Sie zersetzt sich aber schnell an der Luft oder beim Kochen mit Alkohol, langsamer im Vacuum. — Mischt man alkoholische Lösungen von Toluidin und F., so tritt nicht gleich eine Veränderung ein; nach einiger Zeit wird aber die Mischung roth, ohne dass jedoch eine krystallinische Substanz entsteht. Löst man 12 Thl. salzs. Toluidin und 9 Thl. krystallinisches Toluidin in 150 Thl. heissem Weingeist und setzt dazu eine Lösung von 8 Thl. F. in 150 Weingeist, so färbt sich die Mischung roth und setzt beim Erkalten nadelförmige Krystalle von salzsaurem *Furfurtoluidin*, $\Theta_{19}H_{22}\Theta_2N_2$,ClH, ab, die dem salzsauren Furfuranilin ganz ähnlich sind; sie wurden aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet (gef. 66,07 p. c. Θ und 6,47 H; gef. 65,80 Θ und 6,64 H). Das salpetersaure Furfurtoluidin, $\Theta_{19}H_{22}\Theta_2N.N\Theta_3H$, dunkelrothe Nadeln, wurde erhalten aus einer Lösung von 14 Thl. salpetersaurem Toluidin und 9 Thl. Toluidin in 100 heissem Alkohol und 8 Thl. F. in eben so viel Weingeist (gef. 60,52 p. c. Θ und 6,81 H; ber. 61,12 Θ und 6,17 H). Das freie Furfurtoluidin, $\Theta_{19}H_{22}\Theta_2N_2$, wurde nach seiner Abscheidung durch Ammoniak in Aether gelöst und das Filtrat im Vacuum verdunstet, wobei eine braune, amorphe, spröde u. leicht pulverisirbare Masse erhalten wurde; es schmilzt nicht so leicht als das Furfuranilin und zersetzt sich schwerer (gef. 74,08 p. c. Θ u. 7,27 H; ber. 73,54 Θ u. 7,11 H). — Beim Mischen einer alkoholischen Lösung von F. mit einer solchen von Naphtylamin erhält man eine ebenso flüchtige aber viel mattere Färbung als mit Anilin; doch konnten keine krystallinischen Verbindungen des *Furfurnaphtylamins* erhalten werden, sondern nur dunkle harzige Massen. Mehrere andere Basen, wie Chinidin, Koniin, Sparteïn und Theïn gaben keine Resultate; es scheint also, dass sich nur die Basen der aromatischen Reihe mit Furfurol zu krystallinischen Salzen verbinden. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 537).* — **A. W. Hofmann** u. **O. Olshausen**, Die Isomeren der Cyanursäureäther. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 493; C.-Bl. 1870. 261).*

J. Stenhouse berichtet über *Paraphenylsulphid* und *Parasulphobenzol*. Leitet man Phenylsulphid, $(\Theta_6H_5)_2S$, wiederholt durch ein dunkelroth glühendes, mit eisernen Nägeln gefülltes eisernes Rohr, so setzt sich eine beträchtliche Menge kohlige Substanz ab und ein Theil des Phenylsulphids wird in ein Isomeres, das *Paraphenylsulphid*, verwandelt. Wird das rohe dunkle Destillationsproduct aus einer kupfernen Retorte destillirt, so erhält man ein dunkelgelbes Oel, das bei mehrstündigem Verweilen in einer Kältemischung eine beträchtliche Menge einer weissen krystallinischen Substanz absetzt. Diese wurde vom unveränderten Phenylsulphid auf dem Vacuumfilter befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. (Gef. 77,13 p. c. Θ und 5,19 H, 77,73 Θ u. 5,15 H, 17,43 u. 17,37 S; ber. nach $\Theta_{12}H_{10}S$ 77,41 p. c. Θ, 5,38 H, 17,21 S. Das Paraphenylsulphid krystallisirt aus Alkohol, in welchem es sich ziemlich löst, in kleinen weissen Nadeln, schmilzt bei 94° und destillirt in sehr hoher Temperatur. Es löst sich nicht in Wasser, aber ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff, Aether u. Benzol. Digerirt man das Paraphenylsulphid mehrere Stunden mit verdünnter Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali, so verwandelt es sich in eine neue Substanz, *Parasulphobenzol*, $\Theta_{12}H_{10}S\Theta_2$, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde (gef. 66,09 p. c. Θ und 4,30 H, 66,27 Θ und 4,42 H; ber. 66,06 Θ u. 4,58 H). Es schmilzt bei 230°, löst sich in siedendem Alkohol, aus welchem es in weissen glänzenden Nadeln krystallisirt, löst sich nicht in Wasser, aber in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff; mit warmer Schwefelsäure bildet es eine farblose Lösung, die sich selbst beim Sieden nicht schwärzt u. wird durch Wasser unverändert gefällt; es löst sich auch unverändert in heisser starker Salpetersäure und krystallisirt beim Erkalten aus. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 542.)* — **J. Stenhouse** giebt eine vorläufige Mittheilung über *Nitroverbindungen des Orcins*. Trägt man fein gepulvertes farbloses Orcin allmälig in starke Salpetersäure ein, welche in einer Kältemischung steht, so löst es sich mit hellbrauner Farbe, ohne die geringste Entwickelung von salpetriger Säure. Tropft man diese Lösung in gleichfalls stark abgekühlte conc. Schwefelsäure, so wird die Mischung gelb und teigig durch die Bildung von Nitroorcin, das sich nur wenig in Schwefelsäure löst. Wird diese Masse in viel kaltes Wasser geschüttet, so scheidet sich die Nitroverbindung als lebhaft gelbes krystallinisches Pulver ohne Beimischung von Harz ab; durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man sie rein. Sie bildet grosse gelbe Nadeln, löst sich in Alkohol, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und besitzt die Formel $\Theta_7H_5(N\Theta_2)_3\Theta_2$. Sie ist eine starke, der Pikrinsäure ähnliche Säure, weshalb sie Verf. *Trinitroorcinsäure* nennt. Ihr Kalisalz, $\Theta_7H_3K_2(N\Theta_2)_3\Theta_2'$, erhält man durch Lösen der Säure in warmer conc. Lösung von kohlensaurem Kali; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Masse feiner dunkelorangerother Nadeln. Das Natrium-, Calcium- und Silbersalz krystallisiren leicht und lösen sich ziemlich in Wasser; das Bleisalz ist viel schwerer löslich. — Resorcin (aus Galbanum) giebt unter denselben Verhältnissen *Trinitroresorcinsäure*, $\Theta_6H_3(N\Theta_2)_3\Theta_2$; diese krystallisirt leicht, ist der Trinitroorcinsäure in ihren Eigenschaften sehr ähnlich, bildet lösliche Salze, ist aber in der Farbe viel blasser als die Trinitroorcinsäure. Auch das Betaorcin scheint eine Trinitrosäure zu liefern. *(Ch. News XXII. 98.)* — **W. H. Perkin** beschreibt einige neue *Abkömmlinge des Cu-*

marins. Mit Brom bildet es drei Verbindungen. Setzt man 16 Thl. in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom zu 14 Thl. Cumarin, das gleichfalls in Schwefelkohlenstoff suspendirt ist, und lässt den Schwefelkohlenstoff freiwillig verdunsten, so hinterbleibt eine krystallinische Masse von *Cumarindibromid*, $C_9H_6O_2Br_2$ (gef. 35,23C u. 2,16H, 35,79C u. 2,74H, 52,35Br; ber. 35,29C, 1,96H, 52,29Br), das durch Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol rein erhalten wird. Schiefe durchsichtige Prismen. Es schmilzt bei etwa 100° mit theilweiser Zersetzung und entwickelt bei weiterem Erhitzen Brom; es löst sich in Aether u. Schwefelkohlenstoff leicht in Alkohol, die alkoholische Lösung zersetzt sich aber beim Erwärmen und im Sonnenlichte zu Cumarin. Erhitzt man 2 Thl. Brom mit 1 Thl. Cumarin in Schwefelkohlenstoff einige Stunden auf 140°, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von *Dibromcumarin*, $C_9H_4Br_2O_2$ (gef. 35,41—35,83C, 1,44—1,50H, 52,97Br; ber. 35,53C, 1,31H, 52,63Br), aus, die aus heissem Alkohol rein erhalten werden. Es schmilzt bei 174° und destillirt fast unzersetzt, löst sich in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus in Nadeln. Die alkoholische Mutterlauge des Dibromcumarins enthält *Monobromcumarin*, $C_9H_5BrO_2$ (gef. 48,23C u. 2,20H, 47,74C u. 2,30H, 35,27Br; ber. 48,00C, 2,22H, 35,56Br), das sich bei theilweisem Verdunsten des Alkohols abscheidet; dieses schmilzt bei 110°, löst sich leichter in Alkohol als das Dibromcumarin u. bildet schöne Prismen. *(J. ch. Soc. [2] VIII. 368.)* — Das Dibromcumarin löst sich schnell in heisser Kalilauge u. die Lösung verwandelt sich bald in einen Krystallbrei, das Kalisalz einer neuen Säure, $C_9H_4KBrO_3$; Diese Säure krystallisirt selbst und besitzt einen sehr bitteren Geschmack. Das Bromcumarin verhält sich ähnlich und liefert gleichfalls ein krystallinisches Kalisalz, dessen noch nicht analysirte Säure wahrscheinlich $C_9H_6O_3$ ist. Durch Erhitzen von Natrium-Bromsalicylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid erhielt Vf. ein von dem vorigen verschiedenes Bromcumarin; sein Schmelzpunkt liegt etwa 50° höher, löst sich zwar in Kalilauge, wird aber unter gewöhnlichen Verhältnissen durch diese nicht zersetzt. Dieses letztere Bromcumarin entspricht dem Chlorcumarin von Bäsecke *(C.-Bl. 1870. 374.)*. Cumarin löst sich in rauchender Schwefelsäure und bildet damit eine Sulphosäure, $C_9H_5O_2.HSO_3$, die in glänzenden Oktaëdern krystallisirt, sich aber trübt, wenn sie aus der Flüssigkeit genommen wird; sie bildet ein schönes Bariumsalz, $(C_9H_5O_2.SO_3)_2Ba + 5H_2O$. Wird das Cumarin mit Schwefelsäure stark erhitzt, so giebt es eine Disulphosäure, $C_9H_6O_2(SO_3)_2$. Keiner der untersuchten Cumarinabkömmlinge scheint die Neigung zu haben, sich mit Wasser zu verbinden und Abkömmlinge der Cumarsäure zu liefern. *(Ch. News. XXII. 85.)* — **A. W. Hofmann**, Zur Geschichte des Thiobenzamids. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 499; C.-Bl. 1870. 24.)*

Alb. B. Clark prüfte die von Berzelius angegebene Methode zur *Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen*. Es wurden 1,25 Grm. grob gepulvertes Gusseisen mit einer Lösung von 10 Grm. Kupfervitriol und 10 Grm. Kochsalz in 50 Gr. Wasser mehrere Tage in der Kälte digerirt, bis kein Eisen mehr sichtbar war, das ausgeschiedene Eisenoxydhydrat und Kupfer durch Zusatz von 10 Grm. Salzsäure von 1,13 Dichte und Erwärmen gelöst u. nach dem Verdünnen das Unlösliche abfiltrirt. Dasselbe wog (bei 100° getrocknet) 0,097 Grm. und verlor beim Glühen 0,042 Grm. (3,36 p. c. Kohlenstoff); der dunkelgraue Glührückstand gab mit Königswasser eine grünlichgelbe Lösung und verlor dabei 0,010 Grm. Die rückständige Kieselsäure war trotzdem noch nicht weiss geworden, enthielt also wohl noch graphitischen Kohlenstoff. *(Vjhrsschr. prakt. Pharm. XIX. 554.)* — **J. Blodget Britton** beschreibt eine Modification des Eggertz'schen Verfahrens zur *colorimetrischen Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl*, wie solche seit einiger Zeit in den eisenhüttenmännischen Probirlaboratorien des Franklin-Instituts zu Philadelphia eingeführt ist und höchst genaue Resultate liefert. 1 Gr. des fein vertheilten Materials wird in einem ungefähr $1^1/_2$'' weiten und 10'' langen Probirrohre 15—20 Minuten hindurch mit 10 C.-C. chlorfreier Salpetersäure von etwas über 1,20 sp. Gewicht digerirt, die Lösung vorsichtig in ein Becherglas gegossen und die geringe Menge des etwa noch nicht gelösten, am Boden des Rohres haftenden Metalles mit 5 C.-C. frischer Säure mässig erwärmt, bis es vollständig aufgelöst ist und dann der übrigen Lösung zugefügt. Der Inhalt des Becherglases wird nach dem Erkalten durch ein doppeltes Filter von deutschem Filtrirpapier (welches vorher nicht angefeuchtet sein und höchstens einen Durchmesser von $4^1/_2$'' haben darf) in ein etwa 5'' langes Probirrohr filtrirt, welches genau $^5/_8$'' Durchmesser hat. Zur Bestimmung des Farbentones benutzt Vf. ein Probirrohrgestell von folgender Einrichtung: 15 Röhren von je $^5/_8$'' Durchmesser und $3^1/_2$'' Höhe sind mit einer mit gebranntem Kaffee gefärbten Mischung von Wasser und Alkohol gefüllt und hermetisch verschlossen. Die Farbe der ersten Röhre entspricht derjenigen Färbung, welche 1 Gr. Eisen mit 0,02 p. c. gebundenen Kohlenstoff in 15 C.-C. Salpetersäure gelöst zeigt; jede folgende Röhre entspricht einer Färbung von derselben Eisenmenge mit 0,02 p. c. Kohlenstoff mehr, so dass die letzte Röhre einer Färbung entspricht, welche durch 1 Gr. Eisen mit 0,30 p. c. gebundenem Kohlenstoff in 15 C.-C. Salpetersäure gelöst, erzeugt wird. Sämmtliche Röhren sind neben einander zwischen zwei Holzleisten eingespannt und so weit von einander entfernt, dass man zwischen je zwei das oben erwähnte, $^5/_8$'' breite Probirrohr mit der zu prüfenden Flüssigkeit hineinstellen und der Reihe nach vergleichen kann. Man kann dabei bis auf 0,01 p. c. Kohlenstoffgehalt

abschätzen. Wärme darf beim Auflösen des Metalles nicht angewendet werden. Enthält das zu untersuchende Metall mehr als 0,30 p. c. gebundenen Kohlenstoff, so nimmt man von demselben 0,5 Gr. oder darunter, oder man verdünnt die Lösung mit dem gleichen Vol. oder mehr Wasser und zieht diese Verdünnung in Rechnung. Bei zu geringem Kohlenstoffgehalte verwendet man 2 Gr. Eisen zur Lösung. *(Journ. Franklin-Institut 1870. 356; Ch. News XXII. 101. Polyt. Journal CXCVII. 501.)* — **Edw. Divers** giebt einen Auszug aus seinen Untersuchungen über die *Verbindungen des Kohlensäureanhydrids mit Ammoniak und Wasser.* *(Ch. News. XXII. 73. 85; C.-Bl. 1870. 486.)* — **J. Lawrence Smith**, Darstellung von Kalisalzen aus Seewasser nach Balard. *(Ch. News. XXII. 112)* — **Adrian** hat Proben *Bromkalium* analysirt und in denselben 8—35 p. c. fremde Substanzen gefunden, nämlich (4 mal) Spuren bromsaures Kali, (8 mal) 0,50—2,00 Jodkalium, 1,50—4,25 kohlens. Kali, 0,90—3,30 schwefels. Kali und 3,50—30,07 Chlorkalium, ausserdem 0,50—4,00 Wasser. *(J. Pharm. Chim. XI. 17; Vjhrsschr. prkt. Pharm. XIX. 603.)* — **W. Skey** giebt an, dass der *kohlensaure Kalk gegen Lackmus alkalisch* reagirt. So derjenige, der durch Glühen von reinem oxalsauren Kalke im bedeckten Platintiegel bei Dunkelrothgluth erhalten wird, nach dem Befeuchten mit destillirtem Wasser, auch nach dem Glühen desselben mit kohlensaurem Ammoniak. Ferner der aus Chlorcalcium und doppeltkohlensaurem Natron gefällte nach dem Auswaschen des kohlensauren Natrons; Kalkstein, Muscheln, Kalkspathkrystalle und Aragonit; durch mehrtägiges Waschen des Pulvers mit destillirtem Wasser nimmt die alkalische Reaction nicht ab. Behandelt man kohlensauren Kalk nach einander mit kleinen Portionen Salzsäure, so dass zuletzt nur eine kleine Menge übrigbleibt, so zeigt der Rest noch alkalische Reaction. *(Chem. News. XXII. 85.)* — **Wittstein** hat im *Chlorbarium unterschwefligsauren Baryt* aufgefunden; Quecksilberchlorid gab eine weisse Trübung. *(Vjhrsschr. prkt. Pharm. XIX. 589.)* — Ebenso fand **Wittstein** in *roher Salzsäure* freies *Brom.* *(a. a. O. 590.)* — Nach **J. J. Pohl** ist *Schwefel in einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron* (enthaltend 5,6 p. c. wasserfreies Salz) bei 25° C vollkommen *unlöslich;* bei 100° dagegen lösen sich nach 10stündigem Erhitzen durchschnittlich 0,06776 p. c. In *Leinöl* lösen sich bei 25° C 0,630 p. c., bei 60° 1,852 p. c., bei 95° 2,587 p. c., bei 130° 4,935 p. c., bei 160° 9,129 p. c. Von 15—100° nimmt hiernach die Löslichkeit des Schwefels in Leinöl ziemlich proportional mit der Temperatur zu, steigt von da ab aber in einem sehr rapiden Verhältnisse. Das bei 160° mit Schwefel gesättigte Leinöl scheidet, einige Tage bei 20° stehen gelassen, Schwefel aus. Nach 14 Tagen beträgt die Menge des gelöst gebliebenen Schwefels jedoch noch 6,9 p. c. Nach weiterer selbst zehnwöchentlicher Ruhe findet keine Schwefelabscheidung mehr statt. Auch bei 60° mit Schwefel gesättigtes Leinöl lässt nach 24 Stunden bei 20° Schwefel herauskrystallisiren. Das schwefelhaltige Leinöl unterscheidet sich, wenn seine Bereitung unter 140° geschah, im Aussehen nicht von dem gewöhnlichen Leinöle; bei 140° mit Schwefel behandelt, färbt es sich jedoch dunkelbraun, im durchfallenden Lichte roth und wird dickflüssig, was darauf hindeutet, dass die Erscheinungen ihren Grund blos in den Veränderungen haben, welche gewöhnlicher Schwefel beim Erhitzen auf 160° erleidet. *(Pol. Journ. CXCVII. 508.)* — **W. Skey** hat mehrere *Phosphate* und *Arseniate*, die bisher nur amorph erhalten wurden, in *krystallinischer* Form dargestellt. Das Verfahren besteht darin, dass ein lösliches Phosphat oder Arseniat nur in solcher Menge zu dem andern Salze gesetzt wird, dass die Reaction des Gemisches noch sauer bleibt; tritt der Niederschlag langsam auf, so kann er krystallinisch sein; kommt er dagegen sofort, so ist er gelatinös, wird aber bei mehrstündigem oder mehrtägigem Stehen krystallinisch. Auf diese Weise wurden krystallinisch erhalten: phosphorsaures Zink (Hopeit), $3ZnO,PO_5 + 5HO$, phosphorsaures Kadmium, arsensaures Zink (Köttigit), arsensaurer Kalk (Pharmakolith). Von nicht in der Natur vorkommenden Arseniaten und Phosphaten wurden krystallinisch erhalten: phosphorsaurer Kalk, $2CaOHOPO_5 + 3HO$; das Salz hat dieselbe Zusammensetzung, als der amorphe Niederschlag, der entsteht, wenn man zu Chlorcalcium ein saures Phosphat und etwas Ammoniak setzt; es ist isomorph mit dem Pharmakolith, krystallisirt rhombisch u. reagirt sauer. Phosphorsaures Chromoxyd enthält 24 HO und besitzt wahrscheinlich dieselbe Constitution, wie der Delvauxit, $2Fe_2O_3,PO_5 + 24HO$; hat die Farbe des Chromalauns. Phosphorsaures Silber krystallisirt nur aus essigsaurer Lösung. Phosphorsaurer Baryt und Strontian werden auch leicht krystallinisch erhalten; dagegen gelang es nicht, die Phosphate und Arseniate des Kupfers, Nickels, Kobalts und Eisens krystallinisch zu erhalten; dagegen bilden diese Metallphosphate etc. Doppelphosphate etc. mit phosphorsaurer Magnesia und Ammoniak; das Metall mag hier ein Aeq. Magnesia in der gewöhnlichen phosphorsauren Ammoniak-Magnesia vertreten. Das phosphorsaure Zink bildet eine krystallinische Verbindung sowohl mit phosphorsaurem Kobalt als phosphors. Nickel; bemerkenswerth ist hierbei, dass der natürliche Köttigit immer Spuren dieser beiden Phosphate enthält. Krystallinische Niederschläge von Kobalt- u. Nickelsalzen mit löslichen Phosphaten erhält man bei Gegenwart eines Ammoniaksalzes; diese Niederschläge enthalten kleine Mengen Ammoniak, aber wie es scheint als wesentlichen Bestandtheil und nicht als zufällige Beimischung.

(Chem. News. XXII. 61.) — **Wm. Lant Carpenter**, **J. Gwyn Jeffreys** und **Wyville Thomson**, Vorläufiger Bericht über die wissenschaftliche Erforschung der Seetiefe des atlantischen Meeres in der Nähe von Grossbritannien auf dem Schiffe Porcupine im Sommer 1869 *(Proc. roy. Soc. XVIII. 397)*. Der Bericht enthält u. A. die von Hunter *(C.-Bl. 1870. 98 u. 197)* ausgeführten Bestimmungen des Gehalts des Seewassers an Gasen (p. 434), ferner ebensolche Bestimmungen von W. Lant Carpenter (p. 481), Bestimmungen des organischen Kohlenstoffes und Wasserstoffes, des Ammoniaks, der salpetersauren und salpetrigsauren Salze etc. im Wasser von Frankland (p. 488), eine chemische Analyse des Schlammes vom Seeboden von Hunter (p. 428; vergl. *C.-Bl. 1870. 404)* und von David Forbes (p. 490) und die mineralogische Beschreibung des Sandes von Forbes (p. 491). — **G. Tschermak** berichtet in einer Abhandlung über die *Form und Zusammensetzung der Feldspathe* über 2 Analysen, welche **E. Ludwig** mit dem *Feldspathe von Närodal* angestellt hat und welche ergaben 48,94 u. 49,34 Kieselsäure, 33,26 u. 33,36 Thonerde, 15,10 u. 14,85 Kalk, 3,30 u. 3,36 Natron; es bleibt hiernach kein Zweifel, dass auch dieser Feldspath, der übrigens nicht frei von fremden Einschlüssen ist, dem von T. aufgestellten Mischungsgesetze folgt, welches die Plagioklase als Mischungen von Albit- und Anorthitsubstanz erklärt. Diese Theorie fordert 49,10 Kieselsäure, 32,60 Thonerde, 15,05 Kalk, 2,95 Natron. *(Poggen. Ann. Ergänz. V. 174.)*

Th. G. Wormley hat aus der Wurzel des *Gelsemium sempervirens* eine neue Säure und ein neues Alkaloid dargestellt. (Alkoholisches) Gelsemium-Fluidextract wird bis auf $^1/_6$ verdunstet, der Rückstand mit mehreren Volumen Wasser verdünnt, das Filtrat schwach angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die sich beim Verdunsten des Aethers ausscheidenden Nadeln von *Gelseminsäure* werden durch Weingeist von anhaftendem Harze befreit, mit wenig Wasser erhitzt und in Chloroform gelöst. 16 Unzen Fluidextract gaben 2,5 Gran reine Säure. Sie bildet farblose, geruch- und geschmacklose Nadeln, bildet mit Basen Salze, von denen die der Alkalien löslich sind und krystallisiren, löst sich leicht in Chloroform und in Aether, sehr wenig (0,001) in kaltem, weit leichter in heissem Wasser und krystallisirt aus diesem in langen dünnen Nadeln. Sie (oder ihre Salze) löst sich in conc. Salpetersäure mit gelber bis rother Farbe; Ammoniak färbt diese Lösung tief blutroth; auf diese Weise lassen sich noch 0,00002 Gran nachweisen. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit gelber bis rothbrauner Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen dunkel chocoladebraun, Zusatz von doppeltchromsaurem Kali bewirkt keine Veränderung. Salzsäure übt keine oder nur eine geringe Wirkung aus. Die Alkalien geben mit der Säure eine gelbe, blau fluorescirende Lösung; die Fluorescenz ist im conc. Lichte noch bei 0,000001 Verdünnung wahrnehmbar; Zusatz von Säure bringt den Dichroismus zum Verschwinden. Bei 100° C sublimirt die Säure ohne vorher zu schmelzen oder sich zu färben. Die Lösungen der gelseminsauren Salze sind, wenn sie kein freies Alkali enthalten, farblos, schmecken schwach adstringirend. Bleizucker giebt mit der wässrigen Lösung der Säure einen gelben amorphen, in Essigsäure unter Abscheidung der Säure löslichen Niederschlag; Quecksilberchlorid giebt einen gelblich häutigen Niederschlag, der sich bei nicht zu grosser Verdünnung der Flüssigkeit in farblose Nadeln (die Säure?) verwandelt. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen schmutzig-gelben Niederschlag; salpetersaures Silber einen gelben oder braungelben, der sich langsam schwärzt und dann in Salpetersäure nicht mehr löslich ist; schwefelsaures Kupfer einen braunrothen, der bald roth und später körnig krystallinisch wird; schwefelsaures Eisenoxydul einen schwarzen, der schnell braun wird und sich allmälig in farblosen Nadeln verwandelt; Goldchlorid einen grünen, bald blau und schwärzlich werdenden, Platinchlorid einen gelben amorphen, bald körnig werdenden; Brom und Bromwasserstoff einen grünlichen, schnell bläulich und dunkelgrau werdenden; Jod und Jodkalium einen röthlichbraunen, später dunkelgrün werdenden Niederschlag. Conc. Lösungen der Säure geben auch mit Kalk-, Nickel-, Kobalt- und Zinnsalzen Niederschläge. — In der mit Aether extrahirten Lösung ist das *Gelsemin* enthalten. Man macht mit Kali schwach alkalisch und schüttelt mit Chloroform. Die Lösung hinterlässt eine harte gelbe oder braungelbe gummiähnliche Masse, aus deren Lösung in verdünnter Salzsäure die Basis mit Kalilauge gefällt wird; nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen in gewöhnlicher Temperatur ist sie noch dunkel. Man fällt sie nochmals aus salzsaurer Lösung und nimmt sie mit Aether auf, wobei sie als harte spröde Masse erhalten wird, die ein ganz weisses Pulver giebt. Aus den kalihaltigen Flüssigkeiten lässt sich noch ein Theil des Alkaloids mit Aether gewinnen. 16 Unzen Fluidextract gaben 6,40 Gran reines Alkaloid. Dasselbe ist weiss, fest, amorph, schmeckt intensiv bitter, giebt mit Säuren lösliche Salze, löst sich in einigen Hundert Theilen Wasser, leicht in Chloroform und in 25 Thl. Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, die bei mässigem Erwärmen purpurn wird; doppeltchromsaures Kali bewirkt keine Veränderung. Salpetersäure giebt eine grünlich gelbe Lösung, Salzsäure eine gelbliche. Aetzkali wirkt auf das feste Alkaloid nicht oder nur wenig ein. Es schmilzt einige Grade unter 100° und erstarrt zu einer glasigen Masse; in höherer Temperatur giebt es weisse sich zu Tropfen condensirende Dämpfe aus. Die Salze des Alkaloids sind farblos

und schmecken sehr bitter. Alkalien geben mit ihnen einen weissen flockigen, im Ueberschusse unlöslichen Niederschlag, der sich beim Stehen in einigen Stunden röthlich färbt. Doppeltchroms. Kali giebt einen starken gelben, in Essigsäure schwer löslichen Niederschlag; ebenso Pikrinsäure (in verdünnter Lösung grünlich gelben Niederschlag) Jod-Jodkalium giebt einen braunen, Brom-Bromwasserstoff, Gold- und Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Schwefelcyankalium fällt schmutzig weiss, der Niederschlag wird beim Stehen bräunlich. Kaliumeisencyanid fällt schmutzig grün oder bläulich grün, Quecksilberchlorid weiss, Jodkalium und Kaliumeisencyanür schmutzig weiss. $^1/_8$ Gran Gelsemin (subcutan als salzsaures Salz) tödtete eine Katze in $1^1/_2$ Stdn.; eine Frau starb in $7^1/_2$ Stdn., nachdem sie 3 Theelöffel des Fluidextractes genommen hatte, ohne Krämpfe. *(Amer. J. Pharm. XLII. 1; Vjhrsschr. XIX. 566.)* — **Fr. Schneider** hat eine Methode zur *Werthbestimmung der Chinarinde* angegeben. 40 Grm. der gepulverten Rinde werden mit 10 Grm. Aetzkalk, der mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist, innig gemengt und getrocknet; dabei werden die Chinasäure und das Chinaroth an Kalk gebunden und die Basen frei gemacht. Die trockene Substanz wird mit (600 C.-C.) 90proc. Alkohol ausgekocht, aus dem Filtrate der Kalk mit Schwefelsäure gefällt, der Alkohol vollständig abdestillirt, und die erkaltete Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Harze abfiltrirt. Natronlauge scheidet dann die Basen als weisse käseartige oder krystallinisch flockige Massen aus. Der Niederschlag wird mit möglichst wenig kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Zur weitern Trennung der Basen wird der zerriebene Niederschlag 24 Stdn. mit etwa 5 C.-C. Aether digerirt, das Ungelöste mit Aether nachgewaschen und in Weingeist aufgenommen. Die Lösungen werden dann für sich verdunstet und die bald amorphen bald krystallinischen Rückstände in verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus den Filtraten die Basen durch eine auf den Titer der Schwefelsäure gestellte Natronlauge gefällt. *(Vjhrsschr. prkt. Pharm. XIX. 606.)* — **N. Günther** bestimmte den *Gehalt verschiedener Theile von Atropa Belladonna und Datura Stramonium an Atropin.* Das feine Pulver wurde bei 30—40° mit dem 10fachen Gewichte 3proc. Schwefelsäure erschöpft, die Lösung zum Syrup verdunstet, mit 3 Vol. Alkohol 24 Stdn. stehen gelassen, vom Filtrat der Alkohol völlig abgedunstet und der Rückstand durch Schütteln mit Petroleumäther von Harz und Farbstoff befreit. Die Lösung wurde dann mit Ammoniak neutralisirt, wiederholt mit Chloroform geschüttelt, das Chloroform mit Wasser gewaschen und verdunsten lassen. Auf diese Weise erhält man aus Wurzel, Blättern und Früchten der Belladonna das Atropin krystallinisch und fast farblos, aus den Stengeln und aus dem Stechapfel stets amorph. Es wurde so an A. gewonnen: Atropa, Blätter 0,2032 p. c. (bei 75,7 p. c. Wasser), Stengel 0,0422 (71,1 Wasser), reife Früchte 0,2128 (74,6 W.), Samen 0,3345 (13,2 W.), unreife Früchte 0,1970 (79,76 W.), Wurzeln 0,0603 (70,6 W.); Datura, Samen 0,2552 (29,8 W.), Stengel 0,0184 (70,8 W.), Blätter 0,0768 (74,9 W.), Wurzeln 0,0238 (63,7 Wasser). *(J. chim. méd. 1870. 65; Vjhrsschr. prkt. Pharm. XIX. 598.)* — **Arthur Schott** berichtet über das *Niin* von Yucatan, das fettähnliche Product eines Insects. Dasselbe ist von **V. G. Bloede** chemisch untersucht worden. Es bildet eine gelblich-braune fettige Masse von eigenthümlichem öligen Geruche, reagirt neutral, nimmt aber an der Luft eine schwach saure Reaction an. Es schmilzt bei ungefähr 48,9°C und erstarrt bei 26,7—29,4°; bei —12,2° wird es hart und spröde wie Talg; bei gewöhnlicher Temperatur (15,6°) hat es Speckconsistenz. Dichte bei 15,6° ungefähr 0,92. Es löst sich weder in kaltem noch in heissem Alkohol, dagegen leicht in Aether, Terpentinöl, Benzol und Chloroform. Es gehört zu den trocknenden Oelen, nimmt aber den Sauerstoff nicht so schnell auf, als andere dergleichen; Kochen mit Bleiglätte erhöhte seine Fähigkeit zu trocknen nicht. Wie andere thierische Fette enthielt es eine eigenthümliche flüchtige Säure von stechendem Geruche, Niinsäure; ferner ein flüssiges Oel (Olein) und ein festes Fett mit Stearinsäure, Margarinsäure etc.; ein Theil dieser Säuren kann durch Lösen des Niins in Terpentinöl oder Aether erhalten werden, wobei sich der ölige Antheil löst. Das Niin lässt sich nur schwer verseifen; Ammoniak färbt es roth. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 120—170° wird es gelatinös und löst sich nicht mehr in Terpentinöl, wird aber dann beim Verbrennen mit Terpentinöl in eine klebende zähflüssige Masse verwandelt. In Terpentinöl gelöst verwandelt es sich an der Luft in einen harzigen Firniss. *(Ch. News. XXII. 110.)* — **F. A. Flückiger** hat *afrikanischen Traganth* (von Sterculia Tragacantha Lindl.) untersucht. Mit 20 Thl. Wasser bildet er eine dicke geschmacklose Gallert, wie der gewöhnliche Tr., mit 40 Thl. Wasser ist sie etwas flüssiger. In Wasser gelöst ist nur eine kleine Menge Gummi. Das Filtrat reagirt schwach sauer und wird weder durch Bleizucker noch durch absoluten Alkohol, sondern nur durch Bleiessig schwach getrübt. Der Tr. enthält weder Pflanzenzellen noch Stärkemehl. Bei 100° verlor er 20,50 p. c. HO, entsprechend $C_{12}H_{11}O_{11} + 5HO$; er hinterliess 7,8 p. c. Asche und gab, nach Abzug der Asche, 41,96 p. c. C und 5,59 H, 41,76 C u. 5,91 H; ber. nach $C_{12}H_{11}O_{11}$ 42,12 C u. 6,41 H. *(Pharm. J. and Transact. X. 641; Vjhrsschr. prkt. Pharm. XIX. 594.)* — **Storer** giebt Bekanntes über die Eigenschaften und die Bestimmung des Eiweisses. *(Ch. News. XXII. 62.)* — **L. Soubeiran**, Indische und chinesische Hausenblase. *(J. Pharm. Chim. XI. 153; Vjhrsschr. prkt. Pharm. XIX.*

577.) — **A. E. Davies** schlägt vor, zur *Prüfung der Milch auf Verdünnung* mit Wasser die Dichtigkeit des Milchserums zu bestimmen. Das Filtrat durch Coaguliren von Casein und Fett befreiter normaler Milch fand Vf. sehr constant von 1,026—1,028 Dichte. *(Ch. News XXII. 61.)* — **Herm. Eulenberg** u. **Herm. Vohl** berichten über *Brodvergiftung*. Dies geschieht durch schwefelsaure Thonerde, Alaun, schwefels. Kupferoxyd oder schwefelsaures Zinkoxyd. Die Vortheile solcher Zusätze für den Bäcker sind: schlechte Mehlsorten können zu gutem Brode verarbeitet werden; die Verarbeitung des Teiges wird erleichtert und die Panification tritt eher ein; die Krume und Kruste werden schöner; es wird ein grosser Wasserzusatz ermöglicht und endlich bleibt das Brod längere Zeit frisch. Die Verfälschung mit Alaun ist vorzugsweise in England, die mit Kupfervitriol mehr in Frankreich, Belgien und Holland gebräuchlich. Brod mit Zinkvitriol oder auch gleichzeitig mit Alaun versetzt, bietet äusserlich alle Eigenschaften eines guten Brodes und unterscheidet sich selbst im Geschmacke nicht wesentlich von anderem unverfälschten Brode; dagegen kann der fortgesetzte Genuss Uebelkeit und Erbrechen erregen, wodurch schliesslich ein unbezwingbarer Widerwille gegen solches Brod entsteht. Weisse Brodsorten wurden auf Zinkoxyd und Thonerde untersucht: sie gaben einen Aschegehalt von 2,017, 5,366 u. 4,699 p. c. In der Asche war enthalten: beim ersten 0,035 Zinkoxyd und 0,022 Thonerde; beim zweiten 0,031 Zinkoxyd und 0,061 Thonerde; beim dritten 0,031 Zinkoxyd und 0,059 Thonerde. Gutes Weissbrod enthält durchschnittlich 1,07—1,50 p. c. Asche. Um Zinkoxyd im Brode nachzuweisen, muss man letzteres in einer Retorte mit soviel chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure übergiessen, als das Brod aufzusaugen vermag, alsdann im Sandbade erhitzen, bis die Masse verkohlt und fast trocken geworden ist. Letztere wird mit destillirtem Wasser ausgezogen, der Auszug eingedampft, der Rückstand in einem Platintiegel durch Glühen von Wasser und überschüssiger Schwefelsäure befreit, mit einigen Tropfen Salzsäure und etwas Wasser aufgelöst, mit essigsaurem Natron im Ueberschusse versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, worauf das Zink als Schwefelzink niederfällt; das Filtrat von diesem enthält die Thonerde; Kupfer lässt sich schon durch blosses Einäschern, durch Ausziehen der Asche mit Salpetersäure und Prüfung der sauren Lösung mit den betreffenden Reagentien nachweisen. *(Pol. Journ. CXCVII. 580.)* — **Alex. Rattray** hat Beobachtungen über den *Einfluss des Klimawechsels auf einige physiologische Vorgänge im Menschen* gemacht. Beim Uebergang aus einem gemässigten Klima in die Tropen nimmt die Lungencapacität zu (und bei der Rückkehr wieder ab), auch bei Phthisischen, die Respirationsfrequenz dagegen ab, doch so, dass das Volumen der in derselben Zeit geathmeten Luft unter den Tropen geringer ist, als in England. Der Puls schlägt unter den Tropen etwas langsamer und die Körpertemperatur ist daselbst einige Zehntel Grad höher, als in der gemässigten Zone. *(Proc. roy. Soc. XVIII. 513.)*

W. H. Perkin, Vorlesungen über die Fabrication der Anilinfarben, Schluss zu C.-Bl. 1870. 552. *(Ch. News. XXII. 64. 79. 92. 100; Pol. C.-Bl. XXIV. 1344.)* — **Literarische Notizen** über die Fabrication der **Eisengusswaaren** aus den Jahren 1863—68. *(B.- u. H.-Z. XXIX. 344.)* — **Wedding** u. **Bräuning**, Fortschritte der Werkbleientsilberung auf den fiscalischen Silberhütten Preussens. *(Oestr. Z. f. B.- u. H.-Wesen. XVIII. 302.)* — Resultate von verschiedenen **Sprengversuchen** in Bergwerken. *(Oestr. Z. f. B.- u. H.-Wesen. XVIII. 300.)* — **Fr. Kick**, Ueber das österreichische Mahlverfahren. *(Pol. Journ. CXCVII. 514.)*

Ueber das Benzoin,

von

A. Jena und H. Limpricht.

Der Schmelzpunkt des Benzoins liegt nicht, wie Liebig u. Wöhler und später alle Chemiker angegeben, bei 120°, sondern bei 137°. Zur Feststellung dieser Thatsache diente Benzoin, welches die Vff. selbst aus Bittermandelöl und Cyankalium, ferner aus Toluylenalkohol mit Salpetersäure dargestellt hatten, und endlich auch von Trommsdorf in Erfurt und Marquardt in Bonn bezogenes Material. — Bei der Destillation geht das B. zuerst fast unverändert über, nur zuletzt treten geringe Mengen von Bittermandelöl auf. Es zerlegt sich, wenn man es durch eine mit Bimsstein gefüllte rothglühende Röhre leitet, in Benzol und Kohlenoxyd und auch bei der Destillation mit Natronkalk tritt Benzol auf. Bei der Destillation mit Zink-

staub wird Sauerstoff entzogen und es bilden sich Toluylen, Toluylenoxyd und noch ein dritter mit dem Toluylen isomerer oder polymerer ölförmiger Körper. Diese 3 Körper wurden durch Krystallisation aus Alkohol von einander getrennt. *Toluylen*, $\Theta_{14}H_{12}$, scheidet sich zuerst aus der alkoholischen Lösung ab; es zeigt die bekannten Eigenschaften, schmilzt bei 120° und giebt in ätherischer Lösung mit Brom sogleich Bromtoluylen, das bei 230° schmilzt. — *Toluylenoxyd*, $\Theta_{14}H_{12}\Theta$, scheidet sich nach jenem ab und schmilzt im gereinigten Zustande bei 54°; gef. 85,8 Θ, 6,1 H; ber. 85,6 Θ, 6,1 H. — *Die ölförmige Verbindung*, $\Theta_{14}H_{12}$, erhält man nach vollständigem Verdunsten des Weingeistes, aus dem die beiden vorhergehenden Krystallisationen sich abgeschieden haben. Sie hat dieselbe Elementarzusammensetzung wie das Toluylen: 92,3 Θ, 7,2 H; ber. 93,3 Θ, 6,7 H; die Abweichung erklärt sich nach den Vff. durch eine geringe Beimengung von Toluylenoxyd, dessen vollständige Abscheidung nicht erreicht werden konnte. Auf die ätherische Lösung des Oeles scheint Brom ohne Einwirkung zu sein; das Oel selbst dagegen entwickelt mit Brom Bromwasserstoff und das Product scheidet aus weingeistiger Lösung verschiedene krystallinische und amorphe Verbindungen ab, deren vollständige Trennung nicht bewirkt werden konnte.

Die Vff. bestätigten die schon von Zinin nachgewiesene Vertretbarkeit von 1 At. H in B durch Säureradicale, indem sie das Acetylbenzoin darstellten; dagegen gelang es nicht, 2 H durch Succinyl zu ersetzen. *Acetylbenzoin*, $\Theta\Theta H.\Theta(\Theta_6H_5)_2(\Theta_2H_3\Theta)\Theta$, bildet gut ausgebildete monoklinoëdrische Krystalle, die bei 75° schmelzen, giebt in weingeistiger Lösung mit Natriumamalgam bei 132° schmelzende orthorhombische Tafeln von Toluylenalkohol und zersetzt sich durch Kochen mit weingeistigem Kali vollständig in sogenannten *Tolanalkohol*, $\Theta_{14}H_{12}\Theta_2$, und Essigsäure nach:*).

$$\Theta_{14}H_{11}(\Theta_2H_3\Theta)\Theta_2 + H_2\Theta = \Theta_{14}H_{12}\Theta_2 + \Theta_2H_4\Theta_2.$$

Ausserdem finden sich unter den Zersetzungsproducten auch Benzoësäure und Benzilsäure, welche wahrscheinlich durch weiter gehende Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Tolanalkohol entstehen.

Die Darstellung des Succinyl-B. durch Erhitzen von B. mit Succinylchlorür gelang nicht, demnach scheinen die Chlorüre der zweibasischen Säuren im Widerspruche mit Zinin's Angaben nicht auf das B. einzuwirken.

Bei der Zersetzung des B. durch weingeistiges Kali sollen nach Zinin als Hauptproducte Hydrobenzoin (Toluylenalkohol), Benzilsäure, gemengt mit Benzoësäure und nadelförmigen Krystallen, die nicht genauer untersucht wurden, ausserdem eine ölige Substanz, vielleicht Benzylalkohol auftreten; allein nach den Vff. ist die Zersetzung äusserst complicirt und man erhält verschiedene Producte, je nachdem man kürzere oder längere Zeit mehr oder weniger hoch und mit einer schwächeren oder concentrirteren Kalilauge erhitzt. Eine eingehende Untersuchung wurde nicht ausgeführt; doch glauben die Vff. mit Sicherheit angeben zu können, dass Benzilsäure nicht oder doch in zu geringer Menge auftritt, um sie als wesentliches Zersetzungsproduct ansprechen zu können. Folgendes sind die Hauptresultate:

1) Benzoin wurde 3 Stunden lang mit weingeistigem Kali im Wasserbade erhitzt und dann mit Wasser und Salzsäure versetzt. Dabei schied sich ein Harz ab, welches sich nicht in kalter verdünnter Sodalösung löste und ausserdem Krystalle, die als Benzoësäure erkannt wurden; letztere war nur mit Spuren von Benzilsäure verunreinigt. Jenes Harz aus Alkohol umkrystallisirt schmolz bei 157° und ergab die Zusammensetzung $\Theta_{28}H_{22}\Theta_3$ (gef. 82,3 Θ, 5,6 H; ber. 82,7 Θ, 5,4 H). Seine Entstehung aus dem Benzoin lässt sich erklären nach: $2(\Theta_{14}H_{12}\Theta_2) - H_2\Theta = \Theta_{28}H_{22}\Theta_3$. Aus der Mutterlauge von diesen Krystallen gewann man noch andere, deren Analyse zu einer nicht annehmbaren Formel führte; gef. 76,6 Θ u. 5,8 H; ber. für $\Theta_{28}H_{24}\Theta_5$: 76,4 Θ, 4,5 H. — 2) B. wurde mit

*) Ein Körper von der Zusammensetzung $\Theta_{14}H_{12}\Theta_2$ wurde von Jena neben Benzoësäure zuerst durch Erhitzen von Benzil mit weingeistigem Kali erhalten und derselbe vermuthete Anfangs, dass, da dieser Körper immer neben Benzoësäure gefunden wurde, durch die Zersetzung des Benzils nach

$$\underset{\text{Benzil}}{2\,\Theta_{14}H_{10}\Theta_2} + 2\,H_2\Theta = \underset{\text{Tolanalkohol}}{\Theta_{14}H_{12}\Theta_2} + \underset{\text{Benzoësäure}}{2\,\Theta_7H_6\Theta_2}$$

entstände. In neuerer Zeit hat Jena jedoch das Auftreten derselben Verbindung auch beim Erhitzen der Benzilsäure für sich beobachtet, wodurch die Wahrscheinlichkeit dieser Gleichung sehr vermindert wird. Er behält sich vor, in einer späteren Abhandlung Aufklärung über diesen sogen. Tolanalkohol zu geben. *(Ann. Chem. Pharm. CLV. 80.)*

weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden lang auf 100° erhitzt und lieferte Benzoësäure (mit Spuren Benzilsäure) und sehr wenig eines in Soda unlöslichen Harzes, welches identisch mit dem unter 1) beschriebenen zu sein scheint. Ausserdem Toluylenalkohol und mehrere unten näher zu beschreibende Verbindungen. — 3) 2 Th. B. wurden mit 1 Th. Natrium in 20 Th. Weingeist gelöst und 20 Stunden lang auf 100° erhitzt. Man erhielt nach Abdunsten des Weingeistes durch Wasser einen Niederschlag von Toluylenalkohol und Aethylbenzoin, aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch Salzsäure Aethylbenzilsäure, $\Theta_{16}H_{16}\Theta_3$, dagegen weder Benzoësäure noch Benzilsäure. — 4) Dasselbe Resultat wurde schon nach 2—3 stündigem Erhitzen von 4 Grm. B. mit 1 Grm. Natrium und 20 C.-C. Weingeist von 92 p. c. auf 150° erhalten. Nach diesem Verfahren wurden die Zersetzungsproducte von 80 Grm. Benzoin studirt; diese bestanden aus Toluylenalkohol, Aethylbenzoin und einer Verbindung $\Theta_{28}H_{26}\Theta_2$: Toluylenalkohol, $\Theta H_2H\Theta\text{-}\Theta(\Theta_6H_5)_2H\Theta$, wurde als orthorhombische Modification erhalten in grossen gut ausgebildeten Krystallen mit dem Schmelzpunkte 132°. — *Aethylbenzoin*, $\Theta H\Theta\text{-}\Theta(\Theta_6H_5)_2(\Theta_2H_5)\Theta$. Gut ausgebildete, häufig concentrisch vereinigte, glasglänzende Prismen, leicht in Weingeist und Aether löslich, bei 95° schmelzend (gef. 80,2 Θ, 6,6 H; 80,3 Θ, 6,7 H; ber. 80,0 Θ, 6,6 H). Wird durch Natriumamalgam in weingeistiger Lösung nicht zersetzt; giebt mit Salpetersäure von 1,4 gelinde erwärmt ein Oel von der Formel $\Theta_{16}H_4\Theta_2$ (gef. 76,5 Θ, 5,4 H; ber. 75,6 Θ, 5,5 H). Mit Brom entstehen aus dem Aethylbenzoin theils krystallisirende, theils ölförmige Producte. — Die *Verbindung* $\Theta_{28}H_{26}\Theta_2$ ist krystallinisch, in jedem Verhältnisse in Aether und starkem Weingeiste löslich, weniger leicht in verdünntem Weingeiste, schmilzt bei 61° (gef. 85,2 Θ, 6,6 H, 84,8 Θ, 6,7 H; 84,8 Θ, 6,7 H; ber. 85,2 Θ, 6,6 H). Giebt beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) im Destillate allmälig erstarrende Oeltröpfchen und aus dem Rückstande lassen sich bei 108° schmelzende Krystalle gewinnen von der Formel $\Theta_{28}H_{24}\Theta$ (gef. 88,8 Θ, 6,4 H; ber. 89,3 Θ, 6,3 H). — *Aethylbenzilsäure*, $\Theta_{14}H_{11}(\Theta_2H_5)\Theta_3$, wurde aus der unter 3) erwähnten wässrigen Lösung durch Salzsäure abgeschieden; sie bildet nach möglichster Reinigung eine terpentinähnliche hellgelbe Masse (gef. 75,2 Θ, 6,5 H; 74,6 Θ, 6,8 H; 75,0 Θ, 6,4 H; 75,3 Θ, 6,3 H; ber. 75,0 Θ, 6,3 H). Destillirt, wie es scheint, unverändert über; giebt mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt erst rothbraune, dann dunkelbraune (nicht rothe, wie die Benzilsäure) Färbung; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether; unlöslich in kalter Sodalösung sowie in Ammoniak; kaum löslich in wässriger Kalilauge, leicht löslich darin nach Zusatz von wenig Weingeist; theilweise löslich in Barytwasser, theilweise dadurch in ein zähes Harz übergehend; giebt in weingeistiger Lösung mit Bleizucker und wenig Ammoniak einen Niederschlag, mit Silberlösung nicht, wohl aber mit letzterer nach Zusatz von etwas Natronlauge; bleibt nach dreistündigem Erhitzen auf 160° mit weingeistigem Kali unverändert; ebenso in weingeistiger Lösung mit Natriumamalgam; giebt mit Jodwasserstoffsäure, auf 170° erhitzt, eine braune, in Weingeist und Soda unlösliche Masse; Brom wirkt auch in der Wärme nur schwach ein unter Bildung harziger Producte. Die rationelle Formel der Aethylbenzilsäure wäre $\Theta\Theta H\Theta\text{-}\Theta(\Theta_6H_5)_2(\Theta_2H_5)\Theta$; doch lässt sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden, ob die Verbindung wirklich Aethylbenzilsäure ist. — 5) Durch fünfstündiges Erhitzen von 4 Th. Benzoïn mit Natriumalkoholat (1 Natrium auf 20 Weingeist von 92 p. c.) auf 170° wird ein brennbares Gas frei (wahrscheinlich Wasserstoff) und anstatt Toluylenalkohol wurde Toluylen gefunden. Ferner erhielt man noch die Verbindung $\Theta_{28}H_{26}\Theta_2$ und wiederum Aethylbenzilsäure mit Benzoësäure, wenig Benzilsäure — 6) Durch dreistündiges Erhitzen von Benzoïn mit sehr concentrirter weingeistiger Kalilösung auf 160° erhält man ein Gas, ferner Toluylen und $\Theta_{28}H_{26}\Theta_2$, sowie viel Benzoësäure, wenig Aethylbenzilsäure und Spuren von Benzilsäure.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich schon jetzt Folgendes: Die erste Einwirkung von weingeistigem Kali oder Natriumalkoholat besteht in der Entziehung der Elemente des Wassers, wobei die bei 175° schmelzenden Krystalle (Versuch 1) entstehen:

$$2(\Theta_{14}H_{12}\Theta_2) - H_2\Theta = \Theta_{28}H_{22}\Theta_3.$$

Die Bildung des Aethylbenzoins lässt sich nach der Gleichung

$$\underset{\text{Benzoin}}{\Theta\Theta H\text{-}\Theta(\Theta_6H_5)_2H\Theta} + \Theta_2H_5Na\Theta = \underset{\text{Aethylbenzoin}}{\Theta\Theta H\text{-}\Theta(\Theta_6H_5)_2(\Theta_2H_5)\Theta} + NaH\Theta$$

und die der Aethylbenzilsäure nach

$$\underset{\text{Aethylbenzoin}}{\Theta\Theta H\text{-}\Theta(\Theta_6H_5)_2(\Theta_2H_5)\Theta} + H_2\Theta = \underset{\text{Aethylbenzilsäure}}{\Theta\Theta H\Theta\text{-}\Theta(\Theta_6H_5)_2(\Theta_2H_5)\Theta} + H_2$$

erklären. Der hierbei auftretende Wasserstoff verwandelt einen Theil des Benzoins in Toluylenalkohol, der dann weiter bei starkem Erhitzen in Toluylenhydrat, Benzoësäure und Wasserstoff zerfällt; das Toluylenhydrat endlich zerlegt sich weiter

in Toluylen und Wasser. — Die Verbindung $C_{28}H_{26}O_2$ kann möglicherweise nach

$$2[COH\text{-}C(C_6H_5)_2HO] + 6H = C(C_6H_5)_2HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(C_6H_5)_2HO + 2HO.$$
Benzoin

entstehen, und wenn diese rationelle Formel die richtige ist, so lässt sich eine nahe Beziehung zum Toluylenhydrat, $CH_3\text{-}C(C_6H_5)_2HO$, nicht verkennen. (*Ann. Chem. Pharm. CLV. 89.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Lebensfähigkeit der Bierhefe; von Melsens. Aus Gährungsversuchen des Verfs. bei verschiedenen Temperatur- und Druckverhältnissen ergiebt sich Folgendes: 1) die Gährung ist noch mitten im schmelzenden Eise möglich, bei welcher Temperatur die Pflanzensamen bekanntlich nicht keimen; 2) Hefe, die im Wasser suspendirt ist, widersteht sowohl der Einwirkung des Gefrierens als auch dem Einfluss der Ausdehnung des Wassers bei seiner Verwandlung in Eis, durch welche Gefässe zersprengt werden, die einen Druck von mehr als 8000 Atmosphären aushalten können; 3) Die Wirkungsfähigkeit der Hefe wird zwar durch die intensivste Kälte, welche man künstlich zu erzeugen vermag (etwa 100° unter 0°), beschränkt, aber nicht ihr Leben vollständig zerstört; 4) die Alkoholgährung wird unterbrochen, wenn die Temperatnr eine Zeitlang auf 45° C erhöht war; 5) die Alkoholgährung wird in geschlossenen Gefässen gehemmt, sobald die erzeugte Kohlensäure einen Druck von ungefähr 25 Atmosphären ausübt; in diesem Falle wird die Hefe getödtet. *(C. r. LXX. 629.)*

Boussingault bemerkt hierzu, dass er zwar die Richtigkeit der von Melsens angegebenen Thatsachen nicht bezweifele, allein doch namentlich dadurch überrascht sei, dass die Hefekügelchen, welche in einem zuckerhaltigen Medium functioniren, durch intensive Kälte nicht zerstört werden, sondern ihre Wirksamkeit von Neuem zeigen; er glaubt nämlich, gestützt auf die bekannten Untersuchungen von Vergnette-Lamotte und Pasteur sowie auf eigene Beobachtungen, dass Wein nach dem Gefrieren keine secundäre Gährung mehr erleide und sich unbestimmte Zeitlang conservire. Er setzte (im December 1848) Liebfrauenmilch vom Jahrgang 1846 mit 12,5 Alkohol einer Temperatur von —6 bis 10° C. aus u. überzeugte sich, dass sich bei zunehmender Kälte aus dem Wein stickstoffhaltige Substanz und zweifach weinsaures Kali ausscheiden; auch fand er, dass die im Weine entstandenen Eisstücke beim Schmelzen eine ziemlich alkoholhaltige Flüssigkeit gaben, folglich nicht, wie ziemlich allgemein angenommen wird, aus nahezu reinem gefrorenen Wasser bestehen. Er setzte ferner schon vor 10 Jahren verschiedenartige Flüssigkeiten organischen Ursprungs längere Zeit einer Kälte von — 12 bis — 15° aus (Rohrzuckersaft, Fleischbrühe, Milch und Harn) und diese Flüssigkeiten befinden sich noch gegenwärtig im unveränderten Zustande. Sie sind vollkommen so gut conservirt als wären sie nach dem Appert'schen Verfahren behandelt worden. *(C. r. LXX, 632.)*

Ueber den Boëtius'schen **Gasgenerator zum Heizen von Puddelöfen etc.;** von L. Gruner. Dieser Generatorofen scheint dem Siemens'schen Regenerator vorgezogen werden zu müssen, wenn das Brennmaterial einen nur geringen Feuchtigkeitsgrad besitzt und wenn die verloren gehende Hitze leicht zum Heizen von Dampfkesseln verwerthet werden kann. Derselbe besteht aus einem prismatischen Schachte, dessen Basis der Rost bildet, während der obere Theil unmittelbar in den zu heizenden Flammenofen mündet. Der Schacht ist entweder mit einer Reihe von Luftkanälen umgeben, oder besser mit einem gemauerten Mantel in der Art versehen, dass nur ein enger Zwischenraum bleibt, welcher den eigentlichen Generator vom Rauhgemäuer trennt. In den so gebildeten Hohlraum tritt die Luft von unten ein, wird beim Aufsteigen in denselben erhitzt und trifft mit dem im Generator erzeugten brennbaren Gase in dem Kanale zusammen, welcher den Generator mit dem Flammenofen verbindet. Um die Wandungen des Generators unbeschadet ihrer Solidität dünn construiren zu können (so dass sie z. B. nur die Stärke einer Ziegelbreite erhalten) genügt es in passenden Zwischenräumen Verbandziegel in Rautenstellung zugleich in das Kern- und das Rauchgemäuer einzulegen. Durch Vermehrung oder Verminderung des Luftzutrittes kann man nach Belieben in dem Flammenofen, in welchem die Generatorgase verbrennen, eine mehr oder weniger oxydirende oder reducirende Flamme erzeugen. Der Boëtius'sche Ofen gewährt den gewöhnlichen Heizmethoden gegenüber eine Brennmaterialersparniss von 30—35 p. C. *(Ann. des Mines [3] XVI. 281; Pol. Journ. CXCVII, 498.)*

Ueber Haloiddoppelsalze des Platins; von H. Topsoe. Das Platinjodid, wie es nach Lassaigne aus dem Platinchlorid und Jodkalium erhalten wird, enthält fast immer einen Ueber-

schuss von Platin. Man erhält es reiner, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Jodwasserstoffsäure auf Platinchlorid einwirken lässt. Es bildet dann ein schwarzes, fein vertheiltes, in Wasser unlösliches amorphes Pulver, es verträgt eine Hitze von 100°, zersetzt sich aber bei 130° unter Entwickelung von Joddämpfen; löst sich in Jodmetallen und in Jodwasserstoffsäure mit dunkelcarmoisinrother Farbe. Mehrere dieser Doppelsalze können leichter dadurch hergestellt werden, dass man die Lösungen der betreffenden Jodmetalle mit Platinchlorid mischt und krystallisiren lässt. Alle Doppeljodüre besitzen einen metallischen Glanz, sind braun und geben mit Wasser dunkelpurpurrothe Lösungen, welche sich, wenn sie sich selbst überlassen bleiben, und besonders beim Sieden unter Abscheidung von Jodplatin zersetzen. Schweflige Säure und schwefligsaure Alkalien entfärben diese Lösungen und geben schwefligsaures Platinoxydul. Diese Reaction wurde zur Analyse dieser Salze benutzt, indem man nach der Reduction das Jod durch salpetersaures Silber fällte. Dieselbe Methode kann auch zu Analysen der Doppelsalze des Platinchlorids und Platinbromids dienen.

Das Jodhydrat, $PtJ_4,2HJ + 9H_2\Theta$, bildet grosse, monoklinische zerfliessliche Krystalle. Die Verbindungen des Platinjodids mit den Jodiden von Kalium und Ammonium sind wasserfrei und krystallisiren im regulären System, wie die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Das Natriumdoppeljodid, $PtJ_4,2NaJ + 6H_2\Theta$ krystallisirt monoklinisch; es ist also nicht mit den entsprechenden Brom- und Chloridverbindungen isomorph, obwohl es die gleiche Zusammensetzung hat. Das Calciumsalz, $PtJ_4,\Theta aJ_2 + 12H_2\Theta$, krystallisirt in Rhomboëdern von 106° 31′, combinirt mit einem spitzeren Rhomboëder. Die Magnesium-, Mangan-, Zink-, Eisen-, Kobalt- und Nickelsalze entsprechen der Formel $PtJ_4,RJ_2 + 9H_2\Theta$. Sie krystallisiren in hexagonalen Prismen mit rhomboëdrischer Abstumpfung. Vom Nickelsalze erhält man bei einer höheren Temperatur auch noch das Salz $PtJ_4,NiJ_2 + 6H_2\Theta$. *(Arch. sc. phys. nat. XXXVIII. 297.)*

Gehalt der wässrigen Barytlösung nach Rosenstiehl und Rühlmann. Die Versuche erstrecken sich auf Temperaturen von 0—78,5°, bei 78,5° schmilzt das krystallisirte Barythydrat in seinem Krystallwasser. Die Krystalle enthalten dann 45,97 p. c. oder auf 100 Thl. Wasser 85 Baryt:

Temperatur.	Wasserfr. Ba in 100 Wasser	Temperatur	Wasserfr. Ba in 100 Wasser	Temperatur	Wasserfr. Ba in 100 Wasser
0°	1,5	22°	3,7	59°	17,5
6°	1,8	30°	5	64°	23,8
8,5°	1,9	36°	6,4	68,5°	27,7
12	2,4	41°	7,6	69°	31,6
15,5°	2,9	46°	9,5	70°	31,9
16°	3	54°	14	73°	44,9
21°	3,6	58,5°	17,2	77°	70.

(Bull. soc. ind. Mülh. XL. 153.)

Ueber einige Doppelsalze des Palladiumchlorids; von H. Topsoe. Da es nicht ohne Interesse ist zu erfahren, bis wie weit die Analogie zwischen Platin und Palladium geht, hat der Verf. einige Doppelsalze des Palladiumchlorids dargestellt, indem er das Palladium in Salpetersäure löste und unter Zusatz von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure eindampfte, bis die Salpetersäure vollständig durch das Chlor vertrieben war, und dann die Lösung mit Chlorkalium oder Chlorammonium versetzte, wobei sich das Kalium- resp. Ammoniumdoppelsalz in Form von krystallinischen Niederschlägen abschieden. Die übrigen leicht löslichen Doppelsalze wurden erhalten, indem man die Lösung des Palladiumchlorids mit den Chlorüren der entsprechenden Metalle sättigte und langsam bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunsten liess. Man hat hierbei wegen der geringen Beständigkeit der Salze Sorge zu nehmen, dass die Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Verdampfung mit Chlor gesättigt bleibt. Alle Doppelsalze des Palladiumchlorids sind sehr unbeständig. Diejenigen, welche Metalle der Magnesiumreihe enthalten, entwickeln beim Aufbewahren und beim Auflösen im Wasser Chlor, während die der alkalischen Metalle sich erst beim Erhitzen ihrer Lösungen zersetzen. Es entstehen dann die Doppelsalze von Palladiumchlorür, welche schon von Bonnsdorff beschrieben sind. Alle Salze des Palladiumchlorids zeichnen sich durch eine schöne carmoisinrothe Farbe aus, welche an die Doppelsalze des Platinbromids erinnert. Sie sind viel löslicher als die entsprechenden Platinverbindungen: $PdCl_4.2AmCl$, reguläre Oktaëder mit kleinen Hexaëderflächen; Dichte 2,418. — $PdCl.2KCl$. reguläre Oktaëder mit Hexaëderflächen. Dichte 2,738. — $PdCl_4,MgCl_2 + 6H_2\Theta$, sehr zerfliessliche Combination eines Rhomboëders von 127° und eines hexagonalen Prismas der 2. Ordnung; Dichte 2,124. — $PdCl_4NiCl_2 + 6H_2\Theta$, sehr zerfliesslich, dieselbe Krystallform wie die vorige; Winkel des Rhomboëders 127° 14′; Dichte 2,352. — $PdCl_4ZnCl_2 + 6H_2\Theta$; vollständig isomorph mit den beiden vorhergehenden: Winkel des Rhomboëders 127° 10′, Dichte 2,359.

Alle diese Salze sind vollständig analog mit den entsprechenden Verbindungen des Platins, wonach das Palladium bezüglich der Bildung seiner Chloride sich ganz wie das Platin verhält und

wie dieses auf die Silicium- und Zinngruppe bezogen werden kann. Die Analogie zwischen dem Platin und Palladium wird durch folgende Zusammenstellung besonders klar:

	Atomvol.		Atomvol.
$PdCl_4.2AmCl.$	147,1	$PtCl_4.2AmCl$	148,6
$PdCl_4.2KCl.$	145,3	$PtCl_4.2KCl$	136,2
$PdCl_4.MgCl_2 + 6H_2O$	212,6	$PtCl_4.NgCl_2 + 6H_2O$	222,6
$PdCl_4.NiCl_2 + 6H_2O$	206,7	$PtCl_4.NiCl_2 + 6H_2O$	206,3
$PdCl_4.ZnCl_2 + 6H_2O$	208,9	$PtCl_4.ZnCl_2 + 6H_2O$	214,8

(Arch. sc. phys. nat. XXXVIII, 374.)

Probiren des Goldes und Silbers in Barren nach Tookey. Die Anzahl einzelner Operationen, welche vom ersten Einwägen einer Probe ungemünzten Goldes bis zum zweiten Auswägen erforderlich ist, bevor ihr Feingehalt festgestellt werden kann, ist jedem Probirer bekannt. Der Verf. war in Verbindung mit dem verstorbenen Hewney bestrebt ein Verfahren zur gleichzeitigen Ausführung einer Anzahl von Proben aufzufinden und befolgt zu diesem Zwecke jetzt nachstehende Methode. Ein conisch gestaltetes Platinrohr wird an seinem engeren Ende mit einer siebähnlich durchlöcherten Platte verschlossen; das weitere Ende ist mit einer Schulter versehen, so dass es mit einer von kreisförmigen Löchern versehenen Porcellanplatte getragen werden kann. Solcher Röhren werden mehrere gleichzeitig benutzt. Jedes Rohr und jede Oeffnung der Platte ist mit einer Nummer versehen, so dass jede Probe nach der Operation erkannt werden kann. Die ganze Anordnung wird, nachdem die einzelnen Rohre beschickt worden, in ein Gefäss getaucht, welches Salpetersäure von der geeigneten Stärke enthält, die nöthige Zeit bei Siedehitze behandelt u. s. f. In dieser Weise kann eine grosse Anzahl von Proben auf einmal ausgeführt und somit viel Zeit erspart werden.

Eine ähnliche Zeitersparniss lässt sich auch beim Probiren von ungemünztem Silber auf trockenem Wege erzielen. Eine der hierbei erforderlichen Operationen ist das Ausplatten und Abbürsten der von der Kapelle weggenommenen Silberkönige. Der Verf. wendet anstatt dessen folgendes Verfahren an: er legt die Silberkönige in perforirte Vertiefungen, welche in einer Platinplatte eingetrieben sind, befestigt jeden Regulus mittels eines Griffes von Platindraht, taucht die Platinplatte in reine Salzsäure und erhitzt so lange, bis alle den Silberkönigen anhaftende Knochenasche aufgelöst worden ist. Hierauf nimmt er die Platinplatte aus der Salzsäure heraus, wäscht sie nebst den Silberkönigen sorgfältig ab und trocknet sie dann. Die Vertiefungen der Platte werden den in der Muffel stehenden Kapellen entsprechend numerirt. *(Pol. Jour. CXCVII. 93.)*

Ueber Weinmischung. Aus Anlass eines praktischen Falles über eine in Frankreich übliche Weinbereitung wurden verschiedene Fragen aufgeworfen, aus deren Beantwortung Folgendes hervorzuheben ist: 1) *Travailler le vin* heisst eine Sorte Wein mit einer anderen Sorte Wein vermischen, d. h. eine gewisse Quantität Wein aus dem mittägigen Frankreich, welcher sehr wohlfeil ist (Dep. Hérault, Pyrenées-Orientales, Aude, Gard etc.) mit den in Bordeaux (Gironde), in Burgund (Côte d'Or und Yonne), in Beaujolais (Rhône, Saône et Loire) und Mâcon gezogenen theuren Weinen vermischen, um einen niedrigeren Wein zu erzielen. In Bordeaux wird zu diesem Zwecke gewöhnlich ein dortiger leichter Wein gewählt mit Rousillon (Pyrenées-Orientales) oder Narbonne (Aude) rothem Weine gemischt und der Mischung mittels Veilchensyrup das Bouquet des wirklichen Bordeauxweines beigebracht. Der jeweilige Preissatz bedingt natürlich die gegenseitigen Quantitäten, welche gemischt werden. 2) Die Mischung (le vinage) ist gesetzlich erlaubt, d. h. es darf dem Weine Alkohol bis zu 18° beigemischt werden. 3) Alle Ingredienzien sind verboten, ob sie der Gesundheit nachtheilig seien oder nicht. 4) Das Fälschen des Weines wird mit einer Geldbusse von 25—1000 fl. und einer Gefängnissstrafe von 4 Tagen bis 1 Jahr bestraft. Der gefälschte Wein wird auf die Strasse geschüttet. — In Lyon sind Fälschungen selten; in Paris giebt es dagegen jede Woche Verurtheilungen gegen Weindébits, welche eine gewisse Quantität Wasser unter den Wein mengen. *(Würtemb. Gew.-Bl. 1870. Nr. 26.)*

Neuer Verdampfungsapparat für Zuckerfabrication; von A. Kux. Dieser ist ein verticaler mit doppelter Wandung, und unterscheidet sich von dem Robert'schen durch doppelte Röhren statt der einfachen, und ausserdem durch eine mechanische Vorrichtung behufs möglichst rascher Saftcirculation. Die Vortheile dieses Apparates sollen sein: Der heisse Dampf befindet sich im Zustande heftiger Strömung um ein erstes Rohrsystem und durch ein zweites, welches letztere mit dem ersten die Safträume einschliesst. Hierdurch wird, bei sonst gleicher Rauminanspruchnahme des Apparates, die Verdampfungsfähigkeit desselben bedeutend erhöht. Beide Röhrensysteme sind leicht zu reinigen und bleiben sonach stets metallisch rein, endlich bewirkt die erwähnte rasche Saftcirculation, dass in der ganzen Masse des Apparates gleich hohe Temperatur erhalten und die Dampfbildung wesentlich gefördert wird. Der Apparat ist durch die Prager Maschinenbauactiengesellschaft zu beziehen. *(Techn. Bl. 1870, 187.)*

Ueber Leclanché's Braunsteinelement; von J. Müller. Dieses Element ist folgendermassen eingerichtet. Eine Platte oder vielmehr ein Stab von Gaskohle ist in einen porösen Thoncylinder eingesetzt und der noch übrige Raum mit einem Gemenge von mindestens erbsengrossen Stücken von Braunstein (Pyrolusit, Manganhyperoxyd) und einem gleichen Volumen eben solcher Stücke von Gaskohle ausgefüllt. Der so bereitete Thoncylinder wird in ein weites, mit concentrirter Salmiaklösung gefülltes Gefäss eingesetzt, in welches ein amalgamirter Zinkstab eintaucht. Nimmt man nach Waltenhofen's Vorschlag als Einheit der Stromstärke denjenigen Strom an, welcher in einer Minute 1 C-C Knallgas liefert und als Einheit des Widerstandes die Siemens'sche Einheit (Leitungswiderstand einer Quecksilbersäule von 1 Meter Länge und 1 Quadratmillim. Querschnitt), so ist die elektromotorische Kraft eines Leclanché'schen Elementes gleich 10,76 und der wesentliche Widerstand eines Bechers gleich 1,89. Mit Zugrundelegung derselben Einheit ist die elektromotorische Kraft eines Bunsen'schen Bechers gleich 21 und eines Daniell'schen 12. Die elektromotorische Kraft eines Leclanché'schen Bechers wäre demnach nur 0,896 von der eines Daniell'schen, während sie nach Leclanché's Bestimmung 1,36 mal so gross sein soll, als die eines Daniell'schen Bechers. Dieser Unterschied lässt sich leicht erklären. Ohne galvanische Polarisation müsste die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes gleich der eines Bunsen'schen sein (vergl. d. Vfs. Lehrbuch der Physik VII. Aufl. II 363). Die Stärke der galvanischen Polarisation hängt aber ab von der Stärke des Stromes, welchen der Becher liefert, also von der Grösse des Leitungswiderstandes, welcher im Schliessungsbogen eingeschaltet ist. Bei des Vfs Versuchen war dieser Leitungswiderstand sehr gering, deshalb eine starke Polarisation, während bei den Versuchen Leclanché's kein so starker Strom zu Stande kam, die elektromotorische Kraft des Bechers nicht so stark geschwächt ward. Nach Leclanché's Bestimmungen betrug der Leitungswiderstand eines seiner Braunsteinbrecher von mittlerer Grösse, auf Siemens'sche Einheit reducirt, 1,4. Die Becher, mit denen Leclanché experimentirte, waren daher wohl etwas grösser als die des Vfs. Die Rolle, welche der Braunstein in diesem Becher spielt, besteht wohl nur zum Theil in einer Oxydation des abgeschiedenen Wasserstoffgases. Würde nämlich dieses vollständig, rasch und leicht oxydirt, so müsste die elektromotorische Kraft des Bechers gleich 21, d. h. gleich der eines Bunsen'schen Bechers sein. Ob aber der Braunstein überhaupt einen Einfluss auf die elektromotorische Kraft hat, lässt sich nur entscheiden, wenn man einen Becher untersucht, der ganz so construirt ist, wie ein Leclanché'scher, nur mit dem Unterschiede, dass an Stelle des Gemenges von Braunstein- und Kohlenstücken nur Kohlenstücken (ohne Braunstein) angewendet werden. Für einen solchen Becher fand der Vf die elektromotorische Kraft gleich 6,16, also doch namhaft geringer als die elektromotorische Kraft eines Braunsteinbechers. Die galvanische Polarisation wird also dadurch, dass die Kohlenplatte theilweise von Braunstein umgeben ist, allerdings nicht ganz aufgehoben, aber doch merklich verringert. *(Poggend. Ann. CXL 308.)*

Ueber das Gold und seine Verbindungen; von J. P. Prat. Ueber die Einwirkung von Königswasser auf Gold hat der Vf. Folgendes festgestellt: 1) Wenn man die Bedingungen abändert, unter denen die Operation zur Umwandlung des Goldes in Chlorid angestellt wird, so erhält man abweichende Resultate. 2) Wenn man das Verhältniss von Salpetersäure und Salzsäure abändert, erhält man ebenfalls Chlorverbindungen von verschiedenem Goldgehalte. 3) Ist die Salzsäure in Ueberschuss, so strebt diese Chlor in Freiheit zu setzen, indem sie die Salpetersäure zu Stickoxyd reducirt, welches sich an der Luft in Untersalpetersäure verwandelt. 4) Ist die Salpetersäure in Ueberschuss, so wird an das Chlorid ein Atom Sauerstoff abgegeben. Durch Verdünnen der beiden Säuren mit ihrem gleichen Volumen Wasser vermeidet man die Bildung von Chlorsalpetersäure. — *Goldschwamm* erhält man, wenn man eine 10procentige Lösung von Goldchlorid bei gewöhnlicher Temperatur mit gepulvertem doppeltkohlensauren Kali neutralisirt und auf je 1 Aeq. des Goldsalzes noch 1 Aeq. desselben Kalisalzes in gesättigter Lösung hinzufügt. Die Flüssigkeit wird dann mit etwa 5 Aeq. gepulverter Oxalsäure in kleinen Portionen versetzt, zum Sieden erhitzt u. 2 Min. lang im Sieden erhalten, wonach sich das reducirte Gold zu einer cohärenten Masse zusammenballt. Dieses Gold zeigt keine Spur von Metallglanz u. gleicht im äusseren Ansehen einem nassen Schwamm, welcher auch nach dem Trocknen u. Glühen seinen Zustand beibehält u. die Eigenschaften der analogen porösen Körper besitzt. Durch das hier beschriebene Verfahren lässt sich unter Anderem in Lösung befindliches Gold von den meisten anderen Metallen trennen; seine Reduction erfolgt sehr rasch u. vollständig, auch lässt sich das reducirte Gold leicht sammeln, gut auswaschen und wägen. Goldschwamm mit der Verbindung $3SO_3HO + JO_5HO$ auf 300° erhitzt, oxydirt sich; löst man das Product in rauchender Salpetersäure auf, so giebt die Lösung mit Wasser verdünnt und erhitzt einen reichlichen braunen Niederschlag von *schwefelsaurem Goldoxydul.* Dasselbe kann krystallisiren, aber schwierig, ist im trockenen Zustande purpurroth und zeigt beim Erhitzen eine auffallende Beständigkeit. Es ist hygroskopisch und wird durch eine grosse Menge Wasser zu unlöslichem Oxydulsalz und in Oxydsalz zerlegt, welch letzteres in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Durch Auflösen von Goldschwamm in einer Lösung von Goldchlorid erhält man ein intermediäres Chlorid.

Ein *intermediäres G*

Königswasser, welches

mit so viel zweifach kohl

und die orangegelbe filtrirte Flüssigkeit erhitzt. Bei 60° scheidet sich ein hellolivengrünes Hydrat ab, von 65—95° bildet sich ein dunkelolivengrünes Hydrat; jenes enthält 8 p. c. Sauerstoff, dieses 7,74 p. c., was der Zusammensetzung AuO_2 entspricht. Es verliert an der Luft sein Hydratwasser und verwandelt sich zu einer fast schwarzen, schweren, harten Masse von muschlig glänzendem Bruche, ist im Lichte unveränderlich und verliert bei 250° seinen ganzen Sauerstoffgehalt. In Wasserstoffsäuren löst es sich sehr leicht und kann auch mit nicht zu concentrirten Sauerstoffsäuren unter Mitwirkung von Wärme Verbindungen eingehen. Verdünnte Flusssäure verbindet sich mit dem intermediären Oxyde, ohne es aufzulösen, was aber durch den Dampf dieser Säure gelingt.

Ein *Goldoxyd*, AuO_4, erhält man, wenn man Gold in überschüssigem Königswasser mit vorwaltender Salpetersäure löst, die Lösung mit Kaliumdicarbonat übersättigt und erhitzt. Man erhält orangegelbes Hydrat, welches nach dem Auswaschen und Trocknen wie gelber Ocker erscheint; im Lichte unveränderlich, entwickelt bei 200° Sauerstoff unter lebhaftem Funkensprühen und giebt bei starker Erhitzung seinen ganzen Sauerstoffgehalt ab.

Die löslichen Schwefelsäuresalze des Goldes verbinden sich mit den schwefelsauren Alkalien zu einem in Oktaëdern krystallisirenden *Goldalaun*. *(C. r. LXX. 840.)*

Technische Notizen.

Brennende Fette und Harze lassen sich löschen, wenn man das Gefäss mit einem engmaschigen Drahtgitter (Sieb) überdeckt. (*Vjhrsschr. prkt. Pharm. XIX. 441*).

Zur Herstellung **wasserdichter Mauern** versieht Ransome die Aussenfläche so oft mit einem Anstrich von Natronwasserglas, bis die Steine vollständig damit getränkt sind und trägt dann eine Chlorcalciumlösung auf. (*Fortschritt XXI. 256.*)

Einen **Ofenmörtel** zur Befestigung von Eisentheilen erhält man durch Zusammenrühren gleicher Theile Lehm und Mehl von Chamottesteinen mit Syrup. (*Dresdn. Gem.-Ztg.; Fortschritt XXI. 256*). — Einen **Mörtel**, der mit Erfolg zum Verputzen der Wände und Decken selbst feuchter Räume anwendbar ist, erhält man nach Rohde aus frisch gelöschtem Kalk und langfasrigen Sägespänen; an Kalk nimmt man nur so viel als nöthig, um die Masse ohne Schwierigkeit anheften zu können. Der Mörtel bildet einen elastischen Filz. (*D. Baustg.; D. Indztg. 1870. 322.*)

Gusseiserne Gegenstände mit einem Messingüberzuge zu versehen gelingt nach Walenn auf elektrolytischem Wege mittelst einer mit Cyanzink und Cyankupfer gesättigten Lösung gleicher Theile weinsauren Ammoniaks und Cyankaliums; dem Bad wird Zinkoxyd zugesetzt und dasselbe auf 80° erhitzt. Der Prozess geht ohne Wasserstoffentwickelung vor sich. (*Ch. News 1870. 246*).

Zinkoxychlorid als Substrat für Mineralfarben wendet Wiedemann in der Weise an: Zinkchloridlösung wird mit etwas Weinsteinlösung und Stärke, nach dem Zusatze des farbigen Pulvers, das man anwenden will, zur nöthigen Consistenz eingekocht und die Mischung nach dem Erkalten aufgestrichen. Sie trocknet in Folge der Bildung von Zinkoxychlorid binnen einer halben Stunde, trocknet auch im Winter rasch, dunkelt nicht, lässt sich abseifen und conservirt das Holz. (*Polyt. C.-Bl. 1870. 1066*).

J. Möller hat **Wachsstockfarben** untersucht. Weisses Wachs enthielt keinen Farbenzusatz, gelbes Wachs Chromgelb, orangefarbenes Chromzinnober, blaues Ultramarin, schwarzes gebranntes Elfenbein, rothes Carmin oder Zinnober, grünes Schweinfurter Grün. (*Arch. Pharm., CXLIII. 55.*)

Das arsensaure Kali, welches **zu Reservagen** für den Druck von Lapisartikeln dienen soll, darf, worauf Girardin hinweist, kein arsenigsaures Salz enthalten, weil durch dieses manche Metalloxyde reducirt und die Reservage so verdorben werden würde. Zur Prüfung soll man das fein gepulverte Salz mit starkem Alkohol ausziehen und in dem Auszuge die arsenige Säure aufsuchen. (*Monit. sc.; D. Ind.-Ztg. 1870. 320.*)

Glas kann man matt machen wie Milchglas durch Bestreichen mit einer Lösung von Kautschuck in Ligroin. Muster in demselben spart man aus durch aufgeklebtes Papier. (*Bayrische Gew.-Zeitung; Masch.-Constr. III. 205.*)

Wasserdichtes Papier lässt sich in folgender Weise herstellen: Man lost 1 Thl. japanisches Pflanzenwachs in 6 Thl. heissem Alkohol und kühlt unter Schütteln ab, wobei sich das Wachs wieder in zarten Flocken abscheidet und mit dem Alkohol eine dicke Milch bildet. Das Papier wird erst mit einer Mischung von (gefärbtem) Stärkekleister und Glycerin nach gleichen Theilen und nach dem Trocknen mit der Wachsemulsion bestrichen u. das Wachs mit einer Bürste bearbeitet, bis der Ueberzug gleichmässig, glänzend dünn geworden ist und nicht mehr klebt. Auch für Holzschnittarbeiten sowie zum Auffrischen von Parquetfussböden eignet sich die Masse vorzüglich. (*Hamburger Gew.-Bl.; Masch.-Constr. III. 205.*)

Ein Glanzgoldpräparat zum Vergolden von Porzellan und Eisen stellt Weisskopf auf folgende Weise dar. Man löst 32 Thl. Gold in 128 Thl. Salpetersäure und ebenso viel Salzsäure, setzt 1½ Thl. Zinn und 1½ Thl. Antimonbutter zu, erwärmt bis zur Lösung und verdünnt mit 500 Thl. Wasser. Man bereitet dann einen Schwefelbalsam, indem man 16 Thl. Schwefel mit 16 Thln. venetianischem Terpentin und 80 Thln. Terpentinöl so lange gelinde erwärmt, bis eine zähe dunkelbraune Masse entstanden ist, die mit 50 Thln. Lavendelöl verdünnt wird, wobei sich kein Schwefel ausscheiden darf. In diesen Balsam giesst man die Goldlösung und mischt beide Flüssigkeiten unter gelindem Erwärmen durch Rühren zusammen. Die Goldlösung verliert dabei ihre Farbe, es bleibt aber alles Gold gelöst; die Mischung, welche beim Erkalten dick und harzig wird, wird nun mit warmem Wasser gewaschen und wenn die letzten Spuren Feuchtigkeit entfernt sind, mit 65 Thln. Lavendelöl u. 100 Thln. Terpentinöl verdünnt, nach vollständiger Lösung noch mit 5 Thln. basisch salpetersaurem Wismuth versetzt und nach dem Klären abgegossen und bis zur gewünschten Consistenz concentrirt. Sie bildet dann eine zähe dickflüssige Masse, welche das Licht mit grüner Farbe reflectirt, auf den damit bemalten Stellen rasch trocknet und beim Glühen das Gold als dünne prächtig glänzende Schicht zurücklässt, die keiner Politur bedarf. (*Maschinen-Constr. III. 206.*)

Schweissen von Eisen und Kupfer nach Brazel. Nach einem von dem Genannten entdeckten Prozesse soll sich Kupfer mit allen Arten von Stahl und Eisen in einer Hitze zusammenschweissen lassen, so dass es nicht mehr getrennt werden kann, selbst wenn es unter einem Dampfhammer abgesetzt und ausgeschmiedet wird. Es werden hierüber in den Werkstätten der Pensylvania Railroad-Compagnie Versuche angestellt. (*Scient. Ann. 1870. 218; Polyt. Centralbl. XXIV. 218.*)

Ueber Bessemerstahlfabrication. 1851 betrug die Stahlproduction in Sheffield 35000 Tons jährlich und die vom übrigen England 400 T. wöchentlich oder 20800 T. jährlich. Eine Masse von 24 Cent. wurde bei der Ausstellung von 1851 als die grösste bezeichnet. Jetzt producirt ein Haus in Sheffield alle 4 Stunden 24 T. und eine andere Fabrik 1200 T. wöchentlich, ist aber auf 2400 T. eingerichtet. Im Ganzen werden dort mehr als 7000 T. wöchentlich oder 15mal so viel producirt, als ganz England früher lieferte. (*Oesterr. Z. f. B.- und Hüttenw. XVIII. 257.*)

Oelfarben, die ihre Bindekraft nicht verlieren, stellt man nach ALLBUYS folgendermassen dar: Man schmilzt 5 Pf. gelbes Wachs in 5 Pf. Leinöl und $2^1/_2$ Pf. Harz in 4 Pf. Terpentinöl und giesst beide Lösungen zusammen. Man verdünnt noch mit wenig Terpentinöl und mischt von der angeriebenen Farbe etwa $^1/_3$ dazu. Auch ohne Zusatz von Farbe kann das Gemisch als Anstrich zu verschiedenen Zwecken aufgetragen werden; dasselbe ist ganz farblos und kann recht gut den Grund bei Wachs- u. Frescomalereien ersetzen. (*Polyt. Notizbl. XIX. 302.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 44. **Chemisches Central-Blatt.** 3. November 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

W. J. Macquorn Rankine, Thermodynamik. *(Phil. Mag. [4] XL. 291.)* — **Edm. J. Mills**, Statische u. dynamische Ideen in der Chemie, 2. Thl. (zu Phil. Mag. [4] XXXVII. 461. 1869.) *(Phil. Mag. [4] XL. 259.)* — ***R. Bunsen**, Colorimetrische Untersuchungen. *(Poggend. Ann. CXLI. 1.)* — **H. Herwig**, Nachtrag zu den Untersuchungen über das Verhalten der Dämpfe gegen das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz. *(Poggend. Ann. CXLI. 83.)* — **Jul. Thomsen** macht darauf aufmerksam, dass der von Naumann *(C.-Bl. 1870. 17. 353.)* gegebenen *Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes aus der mechanischen Wärmetheorie* eine unrichtige Voraussetzung zu Grunde liegt, und das Resultat darnach ungültig ist. *(Ber. ch. Ges. III. 828.)* — **Jac. T. Brown** beschreibt sämmtliche Methoden der *Dampfdichte*bestimmungen und ihre Modificationen (Gay-Lussac, Natanson, Hofmann, Wichelhaus, Greville Williams, Regnault, Playfair u. Wanklyn, Grabowski; Dumas, Gr. Williams, Deville u. Troost, Regnault, Grabowski, Playfair u. Wanklyn), entwickelt die dazu gehörigen Formeln und giebt Tabellen zur Berechnung der in den Formeln enthaltenen Werthe. *(J. ch. Soc. [2] VIII. 323.)* — ***E. Reitlinger** u. **M. Kuhn**, Spectra negativer Elektroden und lange gebrauchter Geissler'scher Röhren. *(Poggend. Ann. CXLI. 131.)* — **W. Huggins**, Spectren der Erbin- und anderer Erden. *(Phil. Mag. [4] XL. 302; C.-Bl. 1870. 673.)* — ***A. Kundt**, Das Absorptionsspectrum der flüssigen Untersalpetersäure. *(Poggend. Ann. CXLI. 157.)* — **Sigm. Merz**, Ein Objectglas-Spectralapparat. *(Carl's Repert. f. Experimentalphysik, VI. 164; Phil. Mag. [4] XL. 294.)* — **Ch. Thomlinson**, Die Wirkung niederer Temperaturen auf übersättigte Salzlösungen. *(Phil. Mag. [4] XL. 295.)* — **W. Müller**, Ueber das Leuchten des Phosphors. *(Poggend. Ann. CXLI. 95; C.-Bl. 1870. 130*.)* — **P. Groth**, Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution. *(Poggend. Ann. CXLI. 31; C.-Bl. 1870. 417.)* — **C. Rammelsberg**, Ueber die Beziehungen der Chemie zur Mineralogie. *(Ber. ch. Ges. III. 830.)* — **A. W. Hofmann** macht darauf aufmerksam, dass ähnliche Ansichten, wie er *(C. r. Sptbr. 9. 1867.)* über die Isomeren des Cyanamyls ausgesprochen hat, ein Jahr später von Mendelejeff *(Ztschr. Ch. [2] IV. 658.)* aufgestellt worden sind. *(Ber. ch. Ges. III. 826.)*

W. Wernicke hat *durch Elektrolyse darstellbare Superoxyde* untersucht, von denen zwar schon eine Anzahl bekannt sind, aber nur das Silbersuperoxyd analysirt worden ist. Es ergab sich dabei, dass die aus alkalischen oder neutralen Metallsalzlösungen abgeschiedenen Superoxyde Hydrate von der Zusammensetzung RO_2,H_2O oder $R_2O_3,2H_2O$ sind, nämlich Bleisuperoxydhydrat, PbO_2,H_2O (Dichte 6,267), Mangansuperoxydhydrat, MnO_2,H_2O (Dichte 2,564—2,596), Wismuthsuperoxydhydrat, BiO_2,H_2O (5,571), Kobaltsuperoxydhydrat, Co_2O_3, $2H_2O$ (2,483), Nickelsuperoxydhydrat, Ni_2O_3, $2H_2O$ (2,741). In dünnen Schichten erscheinen diese Körper in den prächtigsten Interferenzfarben. Diese Verbindungen werden

nur durch schwache Ströme gebildet; bei stärkerer Stromstärke enthalten die am positiven Pole entstehenden Niederschläge weniger Sauerstoff u. bei hinreichender Stromstärke wird nur Sauerstoff frei, ohne dass derselbe mit dem Metalle in der Lösung eine Verbindung eingeht. Dies liegt vielleicht daran, dass bei stärkeren Strömen zugleich mit dem Superoxydhydrat auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, die sich gegenseitig in Sauerstoff und Oxydhydrat zersetzen. *(Poggend. Ann. CXLI. 109.)* — ***W. D. Herman** hat die von Eggertz angegebene *Methode der Kohlenstoffbestimmung im Eisen* einer eingehenden Prüfung unterzogen und gefunden, dass sie ungenaue Resultate giebt, wenn der Kohlenstoffgehalt gross ist. Er empfiehlt dagegen die directe Verbrennung des Eisens im Sauerstoffe, wobei man genau übereinstimmende Zahlen erhält; über die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffes erhält man Gewissheit durch Wägen des gebildeten Eisenoxydes. *(J. ch. Soc.* [2] *VIII. 375.)* — **E. Divers,** Nachträge und Berichtigungen zu dem Artikel über Verbindungen der Kohlensäure mit Ammoniak und Wasser (C.-Bl. 1870. 486.) *(J. ch. Soc.* [2] *VIII. 364.)* — ***Divers,** Ueber die Fällung von Lösungen von kohlensaurem Ammonium, kohlensaurem Natrium und carbaminsaurem Ammonium mit Chlorcalcium. *(a. a. O. 359.)* — **Charles R. C. Tichborne** weist nach, dass die von Skey *(C.-Bl. 1870. 677)* aufgestellte Behauptung von der *alkalischen Reaction des kohlensauren Kalks* auf einem Irrthume beruht. Es wird nämlich dem rothen Lackmuspapiere, das Skey zur Prüfung verwendete, durch den kohlensauren Kalk die Säure entzogen u. dasselbe so wieder blau. Bringt man reinen gefällten, kohlensauren Kalk oder isländischen Kalkspath mit destillirtem Wasser zusammen, dem durch Destilliren über saurem schwefelsauren Kali die stets beigemengten Spuren Ammoniak entzogen wurden, u. legt in die Flüssigkeit mit eben solchem destillirten Wasser gewaschenes Curcumapapier oder (durch das Waschen violet gewordenes) blaues Lackmuspapier, so wird das Curcumapapier nicht braun, das Lackmuspapier nicht blauer. *(Ch. News XXII. 150.)* — **J. Lawrence Smith** bestreitet die Angabe von E. Sonstadt *(C.-Bl. 1870. 550)*, dass *Cäsium und Rubidium* zugleich mit Kalksalzen gefällt werden. Es wurden 0,500 Grm. reiner kohlensaurer Kalk in Salzsäure mit 20 Grm. Wasser gelöst, mit 0,150 Grm. Chlorcäsium versetzt und mit kohlensaurem Natron gefällt; der gewaschene Niederschlag wog 0,499 Grm. Beim Fällen derselben Mischung mit kohlensaurem Ammoniak wurde 0,498 Gr. Niederschlag erhalten und der Abdampfungsrückstand (Chlorcäsium) des Filtrats wog 0,151 Grm. Durch oxalsaures Ammoniak wurden bis 0,00025 u. 0,0005 Grm kohlensaurer Kalk wieder gefunden. Aehnliche Bestimmungen mit Rubidiumsalzen ergaben dasselbe Resultat. *(Ch. News XXII. 150.)* — **J. Thomsen** hat das *Berylliumplatinchlorid* dargestellt, um zu ermitteln, ob das Beryllium der Magniumgruppe angehöre. Die Verbindungen des Platinchlorids mit den Chloriden der Metalle der Magniumgruppe bilden nämlich nach H. Topsoe zwei Reihen von Salzen mit 6 und 12 Mol. Wasser, die beide holohexagonale Krystalle bilden und einem Rhomboëder von 127° und 113° 30′ entsprechen. Das Berylliumhydrat trennt man leicht von dem in ihm enthaltenen Ammoniak durch Digestion mit Bromwasser u. durch Auflösen desselben in salzsaurem Platinchlorid u. Concentriren krystallisirt die Verbindung; sie löst sich sehr leicht in Wasser, krystallisirt aber schnell aus der concentrirten Lösung; sie zerfliesst an feuchter Luft, hält sich aber in trockner. Sie bildet ein orangefarbenes, stark krystallinisches Pulver, wenn es schnell auskrystallisirt ist; bei langsamer Krystallisation bilden sich kurze Prismen von quadratischem oder sechsseitigem Durchschnitte mit Winkeln von 90° und 135°. Unter dem Mikroskope krystallisirt, bildet das Salz quadratische, sechsseitige oder achtseitige Tafeln mit den genannten Winkeln, seltner Oktaëder, scheinbar dem quadratischen Systeme angehörend. Es hat die Zusammensetzung $PtCl_4 + BeCl_2 + 9H_2\Theta$, entspricht also dem Calciumplatinchlorid $PtCl_4 + \Theta aCl_2 + 9H_2\Theta$ (Topsoe). Bei 120° verliert es $5H_2\Theta$, den Rest noch nicht bei 200°; das rückständige Salz, $PtCl_4 + BeCl_2 + 4H_2\Theta$, entspricht dem Bariumsalze $PtCl_4 + BaCl_2 + 4H_2\Theta$. Das Beryllium scheint also in diesen Verbindungen dem Calcium weit näher zu stehen, als dem Magnium und sich, wie das Calcium, je nach den übrigen Bestandtheilen der Verbindungen bald der Magnium- bald der Bariumreihe anzuschliessen. *(Ber. ch. Ges. III. 827.)* — **H. E. Roscoe,** Die Chloride des Vanadins und das Vanadinmetall. *(J. ch. Soc.* [2] *VIII. 344; C.-Bl. 1870. 346.)* — **Will. Carleton Williams** schlägt vor, die Reissig'sche *Bestimmung der Phosphorsäure* in folgender Weise vorzunehmen. Etwa 0,5 Grm. des Phosphats, z. B. Calciumphosphat, werden in einem Porcellanschälchen in wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung concentrirt und mit stärkster Salpetersäure (Siedep. 86°) versetzt, bis sich salpetersaures Calcium auszuscheiden beginnt, das man sofort in einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure wieder löst. In die noch warme Lösung wirft man etwas Stanniol (4 Thl. auf 1 Phosphorsäure); ist die Lösung erkaltet, so könnte das Zinn passiv werden. Den Niederschlag von phosphorsaurem Zinnoxyd löst man in einer kleinen Menge Kalilauge, sättigt mit Schwefelwässerstoff, setzt Essigsäure im Ueberschusse zu, filtrirt mittels der Filterpumpe ab. Beim Concentriren des Filtrates scheidet sich stets noch etwas Schwefelzinn ab, das in schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeiten nicht ganz unlöslich ist; man filtrirt abermals und bestimmt die Phosphorsäure als Ammonium-Magnesiumsalz. *(J. ch. Soc.* [2] *VIII. 383.)* — **E. Ludwig** beschreibt ein bei der *Analyse von Silicaten* zur ge-

nauen Trennung der Thonerde von Kieselsäure angewandtes Verfahren, wie er es bei der Analyse des Feldspaths von Närödal *(C.-Bl. 1870. 678.)* gebraucht hat. Die Kieselsäure lässt sich allerdings nicht direct quantitativ aus der mit kohlensaurem Alkali geschmolzenen Masse abscheiden; ein Theil geht immer in Lösung, selbst wenn man wiederholt mit Salzsäure abdampft und dann längere Zeit auf 130—140° erhitzt. Ist die Aufschliessung vollständig gelungen und wird die abgeschiedene Kieselsäure einige Male mit erwärmter Salzsäure behandelt, so ist sie in den meisten Fällen absolut rein (hinterlässt mit Flusssäure keinen Rückstand); die mit den übrigen Bestandtheilen in Lösung befindliche Kieselsäure wird durch Ammoniak mit der Thonerde vollständig gefällt und kann nach dem Glühen der unreinen Thonerde durch wiederholtes Behandeln mit rauchender Salzsäure vollständig und rein abgeschieden werden. Die Thonerde, welche aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Kösung mit Ammoniak gefällt wird, darf nicht sofort auf das Filter gebracht werden, denn sie enthält neben Kieselsäure noch etwas Kalk, Magnesia u. Alkalien; von den Erden und Alkalien frei erhält man sie aber, wenn man nach der ersten Fällung mit kohlensäurefreiem Ammoniak nur die klare Flüssigkeit abfiltrirt, den Niederschlag wieder in Salzsäure löst, sehr stark verdünnt und abermals mit Ammoniak fällt. Um zu zeigen, wie weit in den Analysen eines Silicats Uebereinstimmung zu erreichen ist, liess Vf. vom Oligoklas von Ytterby 7 Analysen in der angegebenen Weise, ausserdem 4 durch Aufschliessen mit Flusssäure (von C. Etti, T. Teclu und F. Oberhofer) ausführen, wobei gefunden wurde durch Aufschliessen mit kohlens. Alkalien im Mittel 64,81 (64,63—64,92) Kieselsäure, 22,99 (22,91—23,16) Thonerde, 3,18 (3,05—3,35) Kalk; durch Aufschliessen mit Flusssäure 22,98 (22,88—23,17) Thonerde, 3,13 (3,09—3,18) Kalk, 0,82 (0,75—0,86) Kali und 8,89 (8,78—9,02) Natron. *(Poggend. Ann. CXLI. 149.)* — **Charles Tookey** Probiren von Gold- und Silberbarren *(J. ch. Soc. [2] VIII. 366; Central-Bl. 1870. 685.)* — **A. Bauer** berichtet Näheres über die bereits *(C.-Bl. 1870. 438)* erwähnte Verbindung von *Platin mit Blei*, Pt + Pb. Durch Zusammenschmelzen von 3 Thl. Blei mit 1 Thl. Platin wurde eine Legirung erhalten, die sich in der Achatschale leicht zu einem schwarzbraunen Pulver zerreiben liess. Dasselbe wurde befeuchtet unter einer Glocke wiederholt der Einwirkung von Kohlensäure, Sauerstoff und Essigsäuredämpfen ausgesetzt und das gebildete Bleiweiss mit Essigsäure weggewaschen, wobei zuletzt ein schwarzbraunes Pulver (Platin) und ein deutlich krystallinisches glänzendes stahlgraues Pulver zurückblieb, die durch Schlämmen getrennt wurden (gef. 46,02—49,13 Pt und 50,97 Pb; ber. 48,82 Pt und 51,18 Pb). Durch Kochen mit Mineralsäure wird die Verbindung zersetzt, siedende verdünnte Essigsäure greift sie aber nicht an. Beim Erhitzen schmilzt das Pulver rasch zusammen und erstarrt zu einer krystallinischen und spröden, wismuthähnlichen Masse. Beim Erhitzen unter Luftzutritt oxydirt sich das Blei zum Theil und kann so durch Abtreiben in der Muffel aus der Verbindung abgeschieden werden. Die Verbindung hat eine Dichte von 15,77; das arithmetische Mittel der Dichten des Bleies u. Platins beträgt 16,150. *(Ber. ch. Ges. III. 836.)*

A. v. Lasaulx hat *die durch Basaltcontact veränderten Braunkohlen vom Meissner* untersucht, weil Mohr die Annahme, dass die den oberen Theil des Berges bedeckenden Basalte als vulkanisches Gebilde die unterliegenden Braunkohlen verändert haben, durch die Behauptung zu widerlegen versucht hat, dass die Kohlen kein Wasser in unverbundenem Zustande enthalten könnten, wenn sie glühend gewesen seien; die anthracitähnlichen Kohlen vom Meissner enthalten aber noch 11—12 p. c. Wasser, die Glanz- u. Pechkohle 29—30 p. c. flüchtige Stoffe. Unter einer geschlossenen mächtigen Basaltdecke, dem Hochplateau des Meissner, liegt zunächst eine dünne Schicht von Letten, die ganz verhärtet u. mit Kohlenstückchen untermischt ist, das Schwühl, welches alle Eigenschaften eines ächten Reibungs- und Brandproductes zeigt. Dann folgt anthracitähnliche Kohle von muschligem Bruche, metallisch glänzend, oft stahlfarben angelaufen, meist von kieseliger Beschaffenheit; weiter stänglig abgesonderte Kohle (Stangenkohle), der vorigen ähnlich, in dieselbe übergehend, nach unten glanzkohlenartig; weiter nach unten bröckliche glasglänzende Pechkohle und die eigentliche Pechkohle von wachsartigem Glanze und unregelmässigem muscheligen Bruche. Diese ruhen auf sogen. Schwarzkohle, einer ziemlich dichten Braunkohle von dunkler Farbe, und diese wieder auf Braunkohlen von erdiger Beschaffenheit. Von diesen verschiedenen Kohlensorten hat nun Verf. nach dem Trocknen bei 100° den Kohlen- und Wasserstoffgehalt bestimmt, ferner die Asche (im Sauerstoffstrome) u. das Bitumen (durch Aether). Der obere Theil des Schwühl gab 53,26 p. c. Asche, der untere nur 23,41 p. c. Asche. Die anderen Analysen ergaben

	Anthracit	Stangenkohle	Pechkohle	Braunschwarze vom Hangenden	Braunkohle vom Liegenden
C	80,40	78,14	62,20	59,92	59,92
H	3,30	3,73	5,28	5,66	5,02
S.O.N	5,67	4,03	22,75	26,12	27,89
Bitumen	0,73	0,83	(1,50)	(reichlich)	(reichlich)
Asche	9,90	13,27	9,77	8,30	7,77
Dichte	1,412	1,397	1,286	1,201	1,210

Die beiden ersten Sorten färben Kalilauge nicht einmal gelb und schmelzen nur vor Entfernung des Bitumens; die 3. Sorte färbt Kalilauge gelb, die 4. und 5. färben Kalilauge schnell tiefbraun — Es wurden nun Braunkohlenstücke von 2—3 Zoll Dicke in grossen hessischen Tiegeln in ein Bett von Sand und Thon festgeknetet, und zwei derselben mit einer 1/2 Zoll starken Thonschicht bedeckt. Diese Tiegel wurden einige Fuss tief eingegraben und mit dünnflüssiger Hohofenschlacke übergossen, worauf heftige Gasentwicklung eintrat; die Schlacke wurde sofort mit einer starken Schicht Asche bedeckt und nach kurzer Zeit mit kaltem Wasser übergossen. Nach dem Erkalten zeigte die Kohle in allen drei Tiegeln die gleiche Beschaffenheit. Wo sich die Thonschicht zwischen Schlacke und Braunkohle befand, lag eine zerbröckelte Masse des Thons mit Kohlen- u. Schlackenstückchen untermengt (Schwühl); darunter zeigte die Kohle eine tiefschwarze Farbe und zerfiel in kleine Prismen (Stangenkohle); die oberen Enden der Prismen waren stark glänzend, nach unten wurden sie matt. In zwei solchen Stücken wurde gefunden:

C	80,36	79,21
H	3,04	3,13
N.S.O	1,20	3,44
Asche	15,40	14,22
Dichte	—	1,363

Aether zog Bitumen aus, Kalilauge färbte sich mit ihnen nicht einmal gelb; Wasser war noch vorhanden. Der Zusammensetzung nach unterschieden sich diese Stücke nicht von den anthracitartigen Kohle des Meissner. Dass die flüchtigen Bestandtheile mehr entwichen, lag an der dünnen und flüssigen Schlackendecke. In beiden Fällen, vom Meissner und in der Schlackengasse des Hohofens, war eine dichte Braunkohle mit nur 59 p. c. Kohlenstoff und 31 p. c. flüchtigen Bestandtheilen in eine anthracitähnliche Stangenkohle von 80 p. c. Kohlenstoff und 5—6 p. c. flüchtigen Bestandtheilen umgewandelt worden. *(Pogg. Ann. CXLI. 141.)*

Harry Napier Draper untersuchte das *Verhalten des Paraffinöles und des Petroleums gegen Ricinusöl.* Zur Verwendung kam Petroleum von 0,810 Dichte, Paraffinöl von 0,817 und Petroleumäther von 0,710. In diesen lösten sich verschiedene fette Oele (Mandelöl, Olivenöl, Rapsöl, Leinöl, Sesamöl, Krotonöl, Theobromaöl, Palmöl, Leberthran etc.) bei 16° in allen Verhältnissen; das Ricinusöl aber, das sich von den anderen Oelen durch seine völlige Löslichkeit in Alkohol von 0,829 Dichte unterscheidet, löst sich so wenig in den Petroleumkohlenwasserstoffen, dass selbst der Zusatz von 0,5 p. c. zu Paraffinöl oder raffinirtem Petroleum bei 16° Trübung verursacht; bei 50° löst sich viel, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. In 100 Vol. Petroleumäther lösen sich 100 Vol. Ricinusöl, in 100 Vol. Petroleum und in 100 Paraffinöl je 67 Vol. Ricinusöl; sind die Lösungsmittel in Ueberschuss, so scheiden sie sich auf der Ricinusöllösung ab. Ostindisches und italienisches R. verhalten sich gleich. Gegenwart fetter Oele erhöht die Löslichkeit des R. in den genannten Flüssigkeiten; in Benzol löst sich das R. in jedem Verhältnisse. *(Ch. News. XXII. 162.)*

— **Charles Heisch** theilt Beobachtungen mit über die Natur der *organischen Substanz im Wasser.* Vf. war von einem Limonadefabricanten zu Rathe gezogen worden, dessen Fabricat nach 1—2 Tagen trüb wurde und üblen Geruch annahm. Das Mikroskop wies in dieser Flüssigkeit kleine kuglige, meist mit einem sehr glänzenden Kern versehene Zellen nach und nach einigen weitern Tagen war der Geruch nach Buttersäure nicht zu verkennen. An dieser Verderbniss war das verwendete Wasser schuld. Brachte man einige Gran reinen Zucker in das Wasser, so liessen sich schon in einigen Stunden dieselben Zellen deutlich erkennen; aber der Geruch nach Buttersäure trat selbst in einigen Tagen nicht auf. Das Wasser stammte aus einem Brunnen, war hart, enthielt viel salpetersaure Salze, aber keine ungewöhnliche Menge Ammoniak und organischer Substanz. In der Nähe des Brunnens befand sich eine Schleusse. Als Wasserleitungswasser zu der Limonade verwendet wurde, verdarb sie nicht mehr. Seitdem hat Vf. alle Wässer, auf deren Genuss man mit einiger Wahrscheinlichkeit das Auftreten von Diarrhöe und anderem Unwohlsein beziehen konnte, in gleicher Weise untersucht und in dem mit Zucker versetzten Wasser gewöhnlich binnen 24 Stunden dieselben Zellen auftreten sehen, wenn es bei 60—70° [F.?] dem vollen Lichte ausgesetzt war. Diese Zellen häufen sich allmälig zu traubenförmigen Büscheln zusammen, worin sie sich völlig von der Bierhefe unterscheiden; sie wachsen dann zunächst zu Fäden aus, während eine Wand die Zellen umgiebt und zusammenhält; dann scheinen sich die ursprünglichen Zellwände aufzulösen und es bleiben verzweigte Fäden übrig. Sie haben sehr grosse Aehnlichkeit mit den Kloakenpilzen und in der That treten sie auch binnen 24—60 St. in Zuckerwasser zugleich mit dem Geruche nach Buttersäure auf, das mit der geringsten Menge Kloakenwasser versetzt wird; das zu den Proben verwendete Zuckerwasser, sowie reines mit Kloakenwasser versetztes Wasser blieben klar; wie das Zuckerwasser verhielt sich auch Wasser, das mit einem Tropfen Harn versetzt worden war. Keine andere Substanz (Harnstoff, Eiweiss, Nitrate, Milch etc.) beförderte die Entwicklung dieser Pilze. Während der Choleraepidemie von 1866 entwickelte an einigen wenigen Tagen auch das Wasser einer Wasserleitung, was sonst gut war, mit Zuckerwasser die Pilze. Filtriren des Wassers durch feuchtes schwedisches Papier entfernt die Pilzkeime nicht; halbstündiges Kochen tödtet sie nicht; ein gutes Kohlenfilter hält sie zurück, und ein solches kann Monate lang gebraucht werden, wenn es von Zeit zu Zeit gelüftet wird; im entgegengesetzten Falle ist das filtrirte Wasser so schlecht wie das nicht filtrirte. In weichem Wasser entwickeln

sich die Pilze schneller als in hartem. Um zu ermitteln, in wie weit die chemische Analyse die Gegenwart der Pilze anzeige, wurde Wasser vor und nach dem Zusatze von Kloakenwasser (6 Tropfen auf 10000 Grains) nach WANKLYN und CHAPMAN analysirt. In dem einen Falle stieg der Gehalt der Gallon Wasser an Ammoniak von 0,0022 Grains auf 0,0027, der an organischer Substanz von 0,0047 auf 0,0061; in einem zweiten Falle der Gehalt an Ammoniak von 0 auf 0,0056, der an organischer Substanz von 0,0031 auf 0,0050, woraus man noch nicht auf eine Verderbniss des Wassers schliessen könnte. Ob diese Pilze die einzige schädliche Substanz des Wassers sind und ob sie auch in kleinen Mengen schaden, lässt Vf. dahingestellt; ebenso, ob sie das wahre Buttersäureferment sind, wiewohl er dieser Ansicht zuneigt. *(Journ. chem. Soc.* [2] *VIII. 371.)*

Beurtheilung der ersten *Bessemer'schen Versuche.* Ein Beitrag zur Geschichte des Bessemerprocesses. *(Oestr. Z. f. B.- u. H.-Wesen. XVIII. 313.)* — Literarische Notizen über die *Fabrication der Eisengusswaaren* aus dem Jahre 1869. *(B. u. Hüttenm. Z. XXIX. 354.)* — Fortschritte bei der *Stab- und Gusseisenfabrication. (B. u. Hüttenm. Z. XXIX. 359; C.-Bl. 1870. 512.)* — Die *Zinkentsilberung* auf der Ludwigshütte bei Peggau in Steiermark. *(Oestr. Z. f. B.- u. H.-Wesen. XVIII. 305.)* — **A. Ledebur,** Ueber den Gebläsewind bei Cupolöfen. *(B. u. Hüttenm. Z. XXIX. 277; Oestr. Z. f. B.- u. H.-Wesen. XVIII. 307.)* — **A. de Vial,** Berg- und hüttenm. Notizen aus Mexico (Fortsetzung). *(B. u. Hüttenm. Z. XXIX. 357.)* — **Herm. Drösze,** Ueber die chemisch trockene Reinigung. *(Musterzeitung, XIX. 300 u. 310.)* — Ueber *Liernur's pneumatisches System* zur Entfernung von Abortstoffen. *(Deutsche Ind. Z. 1870. 418.)*

Ueber die Wärmecapacität des Wassers in der Nähe eines Dichtigkeitsmaximums;

von

L. PFAUNDLER und H. PLATTER.

REGNAULT hat für die Wärmecapacität des Wassers folgende empirische Gleichung aufgestellt:

$$C = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000027\,t^2$$

Hieraus berechnet man:

für $t = 0^0$C. $C = 1{,}00000$
„ $t = 10^0$C. $C = 1{,}00067$
„ $t = 20^0$C. $C = 1{,}00188$

Diese Abweichungen von der Einheit wären klein genug, um sie bei den meisten calorimetrischen Messungen vernachlässigen zu können; es ist aber weder durch die Versuche REGNAULT's, noch durch die früheren von NAUMANN u. A. bewiesen worden, dass die Capacität innerhalb des Temperaturintervalls von 0° bis 10° C. wirklich keine grösseren Abweichungen habe. Aus theoretischen Gründen ist vielmehr wahrscheinlich, dass die bei 4° C. eintretende Verdichtung des Wassers einen merklichen Einfluss auf die specifische Wärme desselben haben müsse. Führt man dem Wasser von 4° C. Wärme zu, so dient ein Theil derselben dazu, seine Temperatur zu erhöhen. Jene Wärmemenge, welche hierbei zur Erhöhung um je 1° verbraucht wird, ist die eigentliche specifische Wärme bei constantem Volum. Ausserdem nun wird ein Theil Wärme zur Arbeit der Ausdehnung verbraucht. Daher ist die wirkliche (beobachtete) spec. Wärme von 4° an aufwärts grösser als die eigentliche spec. Wärme. Wenn bei der Ausdehnung Wärme verbraucht wird, so wird umgekehrt bei der Verdichtung von 0° bis 4° C. Wärme gewonnen und daher zur Erwärmung per 1° C. eine geringere Menge Wärme von aussen her benöthigt; die beobachtete Capacität muss daher geringer sein als die eigentliche.*

* Die vorhandenen Compressionsversuche lieferten jetzt schon Material zu quantitativen Berechnungen.

Wie man sieht, kann daher mit dem Dichtigkeitsmaximum kein Maximum oder Minimum der Capacität zusammenfallen, vielmehr muss, wenn der Einfluss überhaupt stark genug auftritt, ein Minimum in den Raum zwischen 0 und 4° und wahrscheinlich ein Maximum oberhalb 4° fallen.

Bereits im Winter 1865 bis 66 hat Pfaundler bei Gelegenheit von Capacitätsbestimmungen fester Körper die Beobachtung gemacht, dass die bei Temperaturen von 4° bis 9° C. angestellten Beobachtungen immer kleinere Werthe ergaben, was auf eine grössere Capacität des Wassers bei diesen Temperaturen schliessen liess. Die Verff. haben nun im verflossenen Winter den Gegenstand einer vorläufigen experimentellen Untersuchung unterzogen und legen jetzt die erhaltenen Resultate vor, die im Wesentlichen die oben angestellten theoretischen Betrachtungen bestätigen.

Die Beobachtungsmethode war eine sehr einfache. Zwei grosse Calorimetergefässe von dünnem Messingbleche, deren eins mit einer langgestielten Handhabe versehen war, wurden mit Wasser ungefähr zur Hälfte gefüllt, die Temperaturen in beiden mit einem empfindlichen Thermometer unter Umrühren mit einem messingenen Rührer gemessen und dann schnell der Inhalt des einen Gefässes in das andere entleert. Nach vollständiger Vermischung, welche durch Rühren innerhalb einiger Secunden bewerkstelligt wurde, las man am Thermometer, das sehr bald wieder stationär wurde, die Temperatur ab und ermittelte dann noch das Gewicht des zugegossenen Wassers. Durch besondere Versuche halten die Vff. sich überzeugt, dass der Einfluss der Umgebungstemperatur verschwindend klein war. Sie hatten ursprünglich auch versucht, die Temperatur des zugeführten Wassers constant = 0° zu nehmen, indem sie dasselbe aus einem mit Eis umgebenen Gefässe ausfliessen liessen. Die oben beschriebene Methode zeigte sich aber als sicherer, wenn auch weniger bequem für die Rechnung. Die Resultate von 112 Versuchen sind von den Vff. in einer Tabelle zusammengestellt, auf welche wir verweisen. Um daraus die Wärmecapacität des Wassers zu berechnen, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Ist die Wärmecapacität C des Wassers veränderlich, so wird die in der Masseneinheit Wasser von der Temperatur t vorhandene Wärmemenge Q_t ausgedrückt durch

$$Q_t = \int_0^t C\,dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Durch Differentiation erhalten wird daraus

$$\frac{dQ_t}{dt} = C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Diese beiden Gleichungen geben den Zusammenhang zwischen Q und C und würden, wenn eins von beiden bekannt wäre, sofort das andere ergeben. Da nun aber weder Q noch C sich auf directem Wege aus den Versuchen berechnen lassen, so musste irgend eine Function als Ausdruck dafür angenommen werden. Eine veränderliche Wärmecapacität des Wassers lässt sich jedenfalls als Function der Temperatur darstellen. Die Annahme

$$\frac{dQ_t}{dt} = C = 1 + 2\alpha t + 3\beta t^2 + 4\gamma t^3 + 5\delta t^4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

wird daher zur annäherungsweisen Darstellung des C tauglich sein.

Befinden sich in einem Calorimeter p_2 Gramm Wasser von der Temperatur t_2, werden dieselben mit p_1 Gramm Wasser von der Temperatur t_1 vermischt, erhält dabei die Mischung die Temperatur τ und ist der Wasserwerth des Mischgefässes sammt Rührer und Thermometer $= w$, so besteht zwischen den vor und nach der Mischung vorhandenen Wärmemengen die Gleichung:

$$p_1 \int_0^{t_1} C\,dt + p_2 \int_0^{t_2} C\,dt + w t_2 = (p_1 + p_2) \int_0^{\tau} C\,dt + w\tau \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Substituirt man in Gleich. (4) für C aus Gleich. (3) und führt die Integration aus, so ergiebt sich:

$$\begin{aligned}\alpha\,[p_2\,(t_2^2 - \tau^2) - p_1\,(\tau^2 - t_1^2)] + \beta\,[p_2\,(t_2^3 - \tau^3) - p_1\,(\tau^3 - t_1^3)]\\ + \gamma\,[p_2\,(t_2^4 - \tau^4) - p_1\,(\tau^4 = t_1^4)]\\ + \delta\,[p_2\,(t_2^5 - \tau^5) - p_1\,(\tau^5 - t_1^5)]\\ + p_2\,(t_2 - \tau) + w\,(t_2 - \tau) - p_1\,(\tau - t_1) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5).\end{aligned}$$

Diese Gleichung benutzten die Vff., um aus der grösseren Hälfte der erhaltenen Versuchsresultate nach der Methode der kleinsten Quadrate die Constanten α, β, γ, δ zu bestimmen. Diese höchst anstrengende und langwierige Rechnung ergab folgende Werthe:

$$\alpha = -\,0{,}047761997 \quad \beta = +\,0{,}017854577$$
$$\gamma = -\,0{,}001758739 \quad \delta = +\,0{,}000054134$$

Es wird somit:

$$\begin{aligned}C = 1 - 0{,}095523994\,t + 0{,}053563731\,t^2 - 0{,}007034956\,t^3\\ + 0{,}000270670\,t^4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6).\end{aligned}$$

Zur Berechnung der erforderlichen Wärmemengen, um ein Grm. Wasser von 0° auf $^1/_2$°, 1°, $1^1/_2$°, 2° ... 10° zu erwärmen, ergiebt sich durch Ausführung der Integration in Gleich. (1):

$$\begin{aligned}Q + t - 0{,}047761997\,t^2 + 0{,}017854577\,t^3 - 0{,}001758739\,t^4\\ + 0{,}000054134\,t^5 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7).\end{aligned}$$

Da zur Berechnung der Constanten α, β, γ, δ nur Versuche innerhalb des Temperaturintervalles 0° bis 10° verwendet wurden, so gelten natürlich auch die beiden Gleichungen (6) und (7) nur von $t = 0$ bis $t = 10$.

Die folgende Tabelle enthält die Werthe des C von $^1/_4$ zu $^1/_4$ Grad und des Q von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Grad.

Temperatur	Wärmecapacität	Wärmemenge in 1 Gramm Wasser	Temperatur	Wärmecapacität	Wärmemenge in 1 Gramm Wasser	Temperatur	Wärmecapacität	Wärmemenge 1 in Gramm Wasser
0,00	1,0000000	0,0000000	3,50	1,0608154	3,4439419	7,00	1,1928436	7,4708372
0,25	0,9793579	—	3,75	1,0775670	—	7,25	1,1898383	—
0,50	0,9647665	0,4901831	4,00	1,0939781	3,9836931	7,50	1,1850746	8,0656524
0,75	0,9556044	—	4,25	1,1097828	—	7,75	1,1786416	—
1,00	0,9512754	0,9683880	4,50	1,1247388	4,5385174	8,00	1,1706337	8,6647692
1,25	0,9512117	—	4,75	1,1386323	—	8,25	1,1612506	—
1,50	0,9548597	1,4443022	5,00	1,1512726	5,1077287	8,50	1,1505967	9,2353647
1,75	0,9617076	—	5,25	1,1624949	—	8,75	1,1388851	—
2,00	0,9712580	1,9253810	5,50	1,1721601	5,6888467	9,00	1,1263292	9,8056156
2,25	0,9830418	—	5,75	1,1801540	—	9,25	1,1131711	—
2,50	0,9966152	2,4170511	6,00	1,1863882	6,2787546	9,50	1,0996774	10,3612944
2,75	1,0115596	—	6,25	1,1907994	—	9,75	1,0861403	—
3,00	1,0274821	2,9228712	6,50	1,1933497	6,8740215	10,00	1,0728772	10,9042000
3,25	1,0440148	—	6,75	1,1940268	—	11,00	1,0298006	11,9588775

Zur deutlicheren Uebersicht haben die Vff. eine graphische Darstellung der den Gleichungen für Q und C entsprechenden Curven gegeben, und zur Vergleichung auch noch die einer constanten Capacität entsprechenden Wärmemengen construirt. Eine etwas aufmerksame Vergleichung dieser beiden graphischen Darstellungen des Q lässt sofort erkennen, dass die Mischungstemperaturen, welche sich aus den mittels der Gleichung (7) berechneten Wärmemengen ergeben, im Allgemeinen zwar höher liegen müssen, als die unter Zugrundelegung jener Wärmemengen berechneten, welche einer constanten Wärmecapacität entsprechen, dass jedoch in gewissen Fällen erstere auch unter letzteren liegen, sowie ihnen gleich sein können. Die folgenden drei Versuche repräsentiren diese drei möglichen Fälle:

No.	t_2	t_1	Mischungstemperaturen: τ beobachtet	τ_1 berechnet für $C = 1$	τ_2 berechnet für $C = f(t)$	$\tau_2 - \tau_1$
3	9,85	0,60	5,38	5,18	5,43	+ 0,25
32	4,92	7,79	6,14	6,19	6,14	— 0,05
6	3,91	9,43	6,61	6,61	6,61	0,00

Zur Prüfung der durchgeführten Rechnungen sowohl, als um zu sehen, in wie weit die in den Versuchen vorhandenen Wärmemengen mit den durch die Rechnung gefundenen übereinstimmen, berechneten die Vff. nun noch die Temperaturen der Mischungen für die angestellten Versuche. Dazu wären eigentlich Gleichungen des 5 Grades zu lösen gewesen. Dem liess sich nur dadurch ausweichen, dass sie für das Calorimeter sammt Rührer und Thermometer die beobachteten Mischungstemperaturen τ als auch aus der Rechnung sich ergebende vorläufig annahmen. Mit Benutzung dieser Annahme, die selbst dort, wo die beobachteten und berechneten Temperaturen der Mischungen am meisten von einander abweichen, doch von zu vernachlässigendem Einflusse ist, gestaltete sich die Berechnung der Temperaturen der Mischungen sehr einfach.

Bezeichnet man mit τ_2 die zu berechnende Temperatur der Mischung und mit Q_{t_1}, Q_{t_2}, Q_{τ_2} die in einem Gramm der mit einander gemischten Wassermengen und der Mischung selbst vorhandenen Wärmemengen, so ergiebt sich aus

$$(p_1 + p_2)\, Q_{\tau_2} = p_1\, Q_{t_1} + p_2\, Q_{t_2} + w\,(t_2 - \tau)$$

$$Q_{\tau_2} = \frac{p_1\, Q_{t_1} + p_2\, Q_{t_2} + w\,(t_2 - \tau)}{p_1 + p_2}$$

die in einem Gramm der Mischung vorhandene Wärmemenge, aus der die obige Tabelle sofort die Temperatur der Mischung berechnen lässt. Nach dieser Formel haben die Vff. für sämmtliche ausgeführte Versuche die Mischungstemperaturen berechnet, und eine Vergleichung der so erhaltenen Werthe mit den gefundenen spricht entschieden für die Richtigkeit der oben für C und Q innerhalb 0—10° gegebenen Gleichungen.

Die mitgetheilten Resultate sind in mehrfacher Richtung von grossem Interesse, und zwar:

1) in theoretischer Beziehung. Das räthselhafte Verhalten des Wassers bei 4° C. hat mehrfach zur Untersuchung herausgefordert; das Nichtstattfinden eines Maximums des Brechungsvermögens für die nämliche Temperatur liess diese Anomalie nur um so merkwürdiger erscheinen; das von anderen Flüssigkeiten abweichende Verhalten in Bezug auf die Schmelzpunktsänderung durch Druck steigerte das Interesse; wir finden nun in der Abweichung der specifischen Wärme eine neue mit jener offenbar sehr nahe zusammenhängende Erscheinung, welche zur Auffindung einer Erklärung der Anomalie seinerzeit erheblich beitragen dürfte.

2) Vor Allem ist aber die Entdeckung der Abweichung der specifischen Wärme von grosser Wichtigkeit für alle calorimetrischen Messungen, bei welchen meistens das Wasser als Vergleichungsflüssigkeit zu dienen hat. Manche Abweichungen, z. B. die der Bestimmungen des mechanischen Aequivalents der Wärme, mögen sich daraus erklären, dass die betreffenden Arbeiten mit Wasser von niederen und verschiedenen Temperaturen angestellt wurden, dessen Capacität man stets = 1 setzte, während sie dooh um ein ganzes Fünftel ihrer Grösse abweichen kann.

3) Die Definition der Wärmeeinheit und indirect des mechanischen Aequivalentes der Wärme muss geändert werden. Es bieten sich hierzu mehrere Vorschläge. Einmal kann man die Definition der Wärmeeinheit gründen auf die = 1 gesetzte

specifische Wärme bei 0°, oder analog mit der Bildung der Einheit der Dichte auf das Minimum der specifischen Wärme, oder auf das Maximum derselben, oder auf die mittlere Grösse der specifischen Wärme zwischen 0 und 100. Der erste Vorschlag dürfte am meisten für sich haben, besonders wenn die Fortsetzung der Untersuchung ergeben sollte, dass dem bei calorimetrischen Arbeiten meist benutzten Temperaturintervall von 10 bis 25° C. eine nahe ebenso grosse spec. Wärme entspricht, wie der Temperatur 0° C. Es dürften also vor Allem die Resultate weiterer Versuche abzuwarten sein.

Schliesslich weisen die Vff. darauf hin, dass die erhaltenen Resultate noch nicht als definitive angesehen werden dürfen. Ursprünglich nur zu dem Zwecke unternommen, eine allfällige Abweichung zweifellos zu constatiren, entbehrt die Untersuchung noch jenes äussersten Grades von Genauigkeit, der bei einer so wichtigen Beziehung wünschenswerth ist. Die Vff. beabsichtigen daher im kommenden Winter diese Messungen mit aller möglichen Sorgfalt fortzusetzen. (*Pogg. Ann. CXL. 574.*)

Ueber die Zusammensetzung der rohen Schafwolle,

von

M. Märker und E. Schulze in Weende.

1) *Bestimmung des Fettgehaltes der Wolle.* Die Extraction des Fettes mit Aether, Abdestilliren des Aethers und Wägen des Rückstandes liefert ungenaue Resultate, da der Aether auch immer eine gewisse Menge Seife aus der Wolle aufnimmt, deshalb hinterlässt das durch Extraction gewonnene Fett beim Verbrennen immer etwas Asche und es scheinen besonders ölsaure Salze zu sein, welche neben dem Fette durch Aether aufgelöst werden. Die ätherische Lösung lässt sich indessen von der Seife befreien, wenn man sie wiederholt mit Wasser durchschüttelt. Die ätherische Schicht, welche sich dann nach 24 Stunden klar abgeschieden hat, liefert beim Verdunsten ein Fett, welches beim Verbrennen nur noch Spuren von Asche hinterlässt, während die wässrige Schicht die dem Wollfette beigemengte Seife enthält. Auf diesem Wege fanden die Verff., dass das durch Extraction mittels Aether gewonnene Fett bis zu 10 p. C. seines Gewichtes mitaufgelöster Seife enthalten kann. Da durch Waschen der Wolle mit Wasser die Seife entfernt werden kann, so könnte man zur Bestimmung des Fettes vor der Extraction mit Aether die Wolle mit Wasser auswaschen; indess fanden die Verff., dass auf diese Weise auch immer etwas Fett mit aufgelöst wird. Richtige Zahlen für den Fettgehalt der rohen Wolle erhält man also nur dadurch, dass man diese mit Aether extrahirt und das gewonnene Fett durch Schütteln mit Wasser reinigt.

2) *Bestimmung des Gehaltes der Wolle an Feuchtigkeit, Wollschweiss, Wollfett, reiner Wollfaser und Schmutz.* Zur Bestimmung dieser Bestandtheile (von denen das Wollfett in Aether, der Wollschweiss in Wasser, z. Th. auch in Alkohol löslich) haben die Verf. folgende Methode angewendet. Die Wolle wird in einer geräumigen Kochflasche abgewogen und dann in einem Strome trockenen Wasserstoffgases bei 100° vollständig ausgetrocknet. Durch den Gewichtsverlust ergiebt sich der Gehalt an Feuchtigkeit. Hierauf wird die Wolle mit wasserfreiem Aether übergossen und nach halbstündigem Stehen abgespritzt; diese Operation wird so oft wiederholt, als der Aether noch etwas aufnimmt. Die ätherische Lösung vereinigt man durch Schütteln mit Wasser, verdunstet den Aether und trocknet das Fett bei 100°. Der nach dem Verdunsten des Waschwassers bleibende Rückstand wird zu dem in Wasser löslichen Antheile der Wolle addirt. Die mit Aether erschöpfte Wolle wird hierauf mit kaltem destillirten Wasser bis zur Erschöpfung extrahirt. Die wässrigen Extracte werden durch Abspritzen von der Wollfaser getrennt, vereinigt und gemessen. Zur Bestimmung ihres Gehaltes an festen Theilen wird eine abgemessene Menge filtrirt, in einer gewogenen Platinschale in einem Wasserbade zur Trockne verdampft und dann die Schale sammt Rückstand auf heissem Sande im luftverdünnten Raume getrocknet. — Die mit Aether und Wasser erschöpfte Wolle wird mit Alkohol extrahirt, durch welchen sich noch geringe Mengen von Seife lösen. Um die in Wasser und Alkohol unlöslichen und schwer löslichen Seifen der alkalischen Erden zu entfernen, zieht man die Wolle nach der Extraction mit

Alkohol mit verdünnter Salzsäure (im Liter 4 C.-C. concentrirte Salzsäure) aus, wäscht mit Wasser, dampft das Extract ein und trocknet im luftverdünnten Raume. Die genannten Seifen können bei Behandlung mit Salzsäure zersetzt werden; um daher die Wolle ganz frei von Fettsäuren zu erhalten, ist es nothwendig, der Extraction mit Salzsäure noch eine solche mit Alkohol und Aether folgen zu lassen. — Um den Schmutz (Sand, Futter- und Koththeilchen u. dergl.) zu entfernen, schüttelt und zerzupft man die extrahirte Wolle und liest sie zuletzt mit der Pincette aus. Ein geringer Verlust von Wollfaser ist dabei kaum zu vermeiden. Nach dieser Methode haben die Verff. 2 Wollen No. 1 und 6 der hier folgenden Tabelle vollständig untersucht. Von 6 anderen Wollen (2—5, 7 und 8) ist nur die Feuchtigkeit, der Schweiss und die reine Wollfaser bestimmt worden.

	Wolle von Landschafen					Wolle von Rambouillet-Vollblutschafen		
	1	2	3	4	5	6	7	8
Feuchtigkeit	23,48	16,90	16,92	18,86	17,45	12,28	10,83	11,82
Fett gereinigt	7,17	—	—	—	—	14,66	—	—
bei successiver Behandlung: in Wasser löslich (Wollschweiss)	21,13	20,73	22,98	21,78	22,26	21,83	20,50	22,49
in Alkohol löslich	0,35	—	—	—	—	0,55	—	—
in verdünnter Salzsäure löslich	1,45	—	—	—	—	5,64	—	—
in Alkohol u. Aether löslich	0,29	—	—	—	—	0,57	—	—
reine Wollfaser	43,20	50,08	43,50	46,54	42,28	20,83	32,78	29,51
Schmutz	2,39	—	—	—	—	23,64	—	—
	100,00					100,00		

3) *Zusammensetzung des in Wasser löslichen Antheils der Wolle (Wollschweiss).* Dieser besteht nach VAUQUELIN, CHEVREUL, REICH, ULBRICHT und HARTMANN vorzugsweise aus den Kaliseifen der Oel- und Stearinsäure, vermuthlich auch noch anderer fixer Fettsäuren; er enthält ferner in geringer Menge Kalisalze, flüchtige Fettsäuren (Essig- und Baldriansäure sind bestimmt nachgewiesen), Chlorkalium, Ammoniaksalze, Phosphorsäure, Schwefelsäure etc. Die Verff. haben, dem Zwecke ihrer Arbeit gemäss (Aufstellung v. Stoffwechselvergleichungen, Fütterungsversuche mit Schafen), die verschiedenen organischen Stoffe des Wollschweisses nicht getrennt, sondern sich darauf beschränkt, die Elementarzusammensetzung derselben festzustellen. Sie fanden in der trockenen Substanz des Wasserextracts:

	Wolle von Landschafen				Wolle v. Rambouillet-Vollblutschafen	
	2	3	4	5	7	8
Organische Substanz	58,92	59,47	59,76	61,86	59,12	60,47
darin Stickstoff	1,85	1,89	2,57	2,81	3,27	3,42
Mineralstoffe (kohlensäurefrei)	41,08	40,43	40,24	38,14	40,88	39,53
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

oder der Stickstoffgehalt und die Mineralstoffe in Procenten der lufttrocknen Wolle ausgedrückt:

	Wolle von Landschafen				Wolle v. Rambouillet-Vollblutschafen	
	2	3	4	5	7	8
Stickstoff	0,38	0,43	0,56	0,63	0,67	0,77
Mineralstoffe (kohlensäurefrei)	8,52	9,31	8,76	8,49	8,38	8,89

Der Gehalt des Wasserextracts an Ammoniak und an fertig gebildeter Kohlensäure betrug:

		Wolle von Landschafen				Wolle v. Rambouillet-Vollblutschafen	
		2	3	4	5	7	8
Ammoniak	a) in Procenten der Trockensubstanz des Wasserextractes	0,36	0,48	0,06	0,46	—	—
	b) in Procenten der rohen Wolle	0,07	0,11	0,01	0,10	—	—
Kohlensäure	a) in Procenten der Trockensubstanz des Wasserextractes	4,07	3,14	5,97	5,74	1,70	1,96
	b) in Procenten der rohen Wolle	0,84	0,72	1,30	1,28	0,35	0,44

Hiernach ist der Gehalt des Schweisses an Ammoniaksalz nur sehr gering und die gefundenen Ammoniakmengen genügen nicht zur Erklärung des Stickstoffgehalts des Wollschweisses. Es müssen daher noch andere Stickstoffverbindungen (vielleicht Harnstoffe) im Schweisse enthalten sein. Salpetersäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Wasserextracte sämmtlicher Wollen reagiren stark alkalisch, daher ist die Kohlensäure jedenfalls mit Kali in Verbindung. Berechnet man die Kohlensäuremengen auf kolensaures Kali, so ergiebt sich in 100 Th. roher Wolle:

2.	3.	4.	5.	7.	8.
2,64	2,26	4,08	0,02	1,10	1,38 Th. KO. CO_2.

Hartmann fand in Rambouilletwolle 2,9 p. C. kohlensaures Kali und auch Chevreul nimmt an, dass die von ihm beobachtete stark alkalische Reaction des Wollschweisses von einem Gehalte an kohlensaurem Kali herrühre; Reich und Ulbricht dagegen *(Ann. d. Landw. in d. preuss. Staaten, Monatsbl. XLIX, 133)* konnten in den von ihnen untersuchten Rohwollen nur höchst geringe Mengen fertig gebildeter Kohlensäure (bis zu 0,1 p. C.) auffinden. Sie nehmen daher an, dass zwar kohlensaures Kali vom Schafe secernirt wird, dass dasselbe aber energisch auf das Fett einwirke und nicht als kohlensaures Kali nachzuweisen sei. Maumené und Rogelet *(Jahresber. 1865, 776)* führen an, dass der wässrige Auszug der Wolle neutral reagire und kein kohlensaures Alkahali enthalte. Alkalische Reaction wird nur dann beobachtet, wenn sich in Folge einer Gährung kohlensaures Kali gebildet hat. Für die von den Verff. untersuchten Wollen ist diese Erklärung aber nicht zutreffend; denn die in denselben nachgewiesenen Ammoniakmengen reichen nicht entfernt zur Sättigung der gefundenen Kohlensäure aus. Allerdings wird das kohlensaure Kali auf die vorhandenen Fettsäuren einwirken, wie ja schon das Vorhandensein der Kaliseife beweist, und es kann sonach vorkommen, dass jenes vollständig verbraucht wird und dass deshalb ein wässriger Auszug der Wolle auch neutral reagiren kann. Das kohlensaure Kali des Wollschweisses erleichtert bei der Rückenwäsche des Schafes in Verein mit den Seifen des Wollschweisses die Lösung des Schmutzes von der Wollfaser in hohem Grade.

Die Asche des Wollschweisses hatte folgende Zusammensetzung:

	von 2 und 3 vereinigt		von 4 und 5 vereinigt	
	a) CO_2-haltig	b) CO_2-frei	a) CO_2-haltig	b) CO_2-frei
Kali	58,94 p. c.	79,42 p. c.	63,45 p. c.	84,99 p. c.
Natron	2,76 „	3,72 „	Spur	Spur
Kalk	2,44 „	3,29 „	2,19 „	2,93 „
Magnesia	1,07 „	1,44 „	0,85 „	1,14 „
Eisenoxyd	sehr geringe Menge, nicht bestimmt.			
Chlor	4,25 „	5,73 „	3,83 „	5,18 „
Schwefelsäure	3,13 „	4,22 „	3,20 „	4,28 „
Phosphorsäure	0,73 „	0,98 „	0,70 „	0,94 „
Kieselsäure	1,39 „	1,88 „	1,07 „	1,43 „
Kohlensäure	25,79 „	— „	25,34 „	— „
	100,50 p. c.	100,68 p. c.	100,63 p. c.	100,84 p. c.
ab O für Cl	0,96 „	1,29 „	0,86 „	1,16 „
	99,54 p. c.	99,39 p. c.	99,77 p. c.	99,68 p. c.

Hiermit übereinstimmend sind die Analysen der Wollschweissasche von Maumené und Rogelet, welche fanden: 86,78 KO, CO_2, 6,18 KCl, 2,83 KO, SO_3 und 4,21 SiO_3, Al_2O_3, KO. PO_5, CaO, MgO.

Fe_2O_3, Mn_2O_3, CuO. Natron wurde in dieser Asche gar nicht gefunden. Eine Analyse der Asche des Wollschweisses von Hartmann ergab 83,1 p. c. KO,CO_2, 14,6 KCl (incl. KO, PO_5 und KO,SO_3) und 2, 3 CaO, CO_2. Der Wollschweiss umfasst diejenigen Stoffe, welche bei der Flusswäsche der Schafe vom Wasser fortgeführt werden. Es dürfte nicht überflüssig sein, auf die bedeutende Quantität von Kali aufmerksam zu machen, welche bei dieser Art der Wollwäsche für die Landwirthschaft verloren geht. 100 Pf. ungewaschene Wolle gaben im Mittel aus den Bestimmungen der Verff. 8,73 Pf. kohlensäurefreie Wollschweissasche, worin durchschnittlich 7,17 Pf. Kali enthalten sind. Das Waschwasser von 100 Pf. roher Wolle besitzt, wenn man auch die in demselben enthaltenen Stickstoff- und Phosphorsäuremengen in Rechnung zieht, durchschnittlich einen Düngewerth von 19,1 Silbergr. (das Pf. Kali zu 2 Silbergr., das Pf. Stickstoff zu 8 und das Pf. Phosphorsäure zu 3 Silbergr. gerechnet).

4) *Zusammensetzung der reinen Wollfaser.* Die unter 2—5, 7 und 8 aufgeführten reinen Wollfasern enthielten nur noch spurenweise Aschenbestandtheile (0,08 bis 0,37 p. c.). Ihre Elementarzusammensetzung, auf aschefreie Substanz berechnet, ist:

	Wolle von Landschafen				Wolle v. Rambouilletschafen	
	2	3	4	5	7	8
Kohlenstoff	49,25	49,49	49,67	49,89	49,58	50,46
Wasserstoff	7,57	7,58	7,26	7,36	7,19	7,37
Stickstoff	15,86	15,55	16,01	16,08	15,54	15,73
Schwefel	3,66	3,73	3,41	3,57	3,69	3,43
Sauerstoff	23,66	23,65	23,65	23,10	24,00	21,01
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Nach Analysen von Scherer besteht die aschenfreie Substanz der Wollfaser aus 50,65 C, 7,03 H, 7,71 N und 24,61 Sauerstoff und Schwefel. Ulbricht fand 50,48 C. und 7,00 H. Nach Reich schwankt der Schwefelgehalt zwischen 2,85 und 3,84 p. c., nach Grothe zwischen 1,6 p. c. (ff. Kammwolle) und 3,4 p. c. (Haidschnuckenwolle); v. Bibra hat nur 0,87 p. c. Schwefel im Wollhaar gefunden.

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dass der Gehalt der Wolle an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wenig schwankt; dagegen zeigt der Schwefelgehalt Abweichungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen. (*Journ. pr. Ch. CVIII, 193.*)

Tabellen über den Procentgehalt der wässrigen Bromwasserstoff- und Jodwasserstoff-Säure,

von

H. Topsöe.

Alle die in den nachfolgenden Tabellen gegebenen Werthe sind unmittelbar gefunden. Die Bestimmung des Procentgehaltes der Säuren geschah durch Titriren mit Natron; die Bestimmung der specifischen Gewichte durch Wägen in einer Flasche von ca. 20 Cubikcentimetern. Die specifischen Gewichte sind die bei den angegebenen Temperaturen unmittelbar gefundenen, auf Wasser von denselben Temperaturen als Einheit bezogen. Die vierte Columne enthält die Gewichtsmengen der verschiedenen Säuren, welche ein Molekül HBr oder HJ enthalten.

I. Jodwasserstoffsäure.

Temperatur.	Spec. Gew.	Procentgehalt.	Aequivalent.
12°	1,708	57,74	221,7
13,7°	1,706	57,64	222,1
12,5°	1,703	57,42	222,9
13°	1,696	57,28	223,5

Temperatur.	Spec. Gew.	Procentgehalt	Aequivalent.
13,7°	1,674	56,15	228,0
14°	1,630	53,93	237,3
12,5°	1,603	52,43	244,2
13°	1,5727	50,75	252,2
13,5°	1,542	49,13	260,5
13°	1,528	48,22	265,5
13°	1,4865	45,71	280,0
13°	1,451	43,39	295,0
13°	1,413	40,45	313,6
13°	1,382	38,68	330,9
13°	1,347	36,07	354,8
13°	1,309	33,07	387,1
13,5°	1,274	30,20	423,9
13,5°	1,2535	28,41	450,6
13,8°	1,225	25,86	494,9
13,8°	1,191	22,63	565,6
13,5°	1,164	19,97	641,0
13,5°	1,126	15,73	813,8
13,5°	1,102	13,09	977,6
13°	1,095	12,21	1048,3
13,5°	1,077	10,15	1261,0
13,5°	1,0524	7,019	1823,6
13,5°	1,017	2,286	5545,7

Die Jodwasserstoffsäure wurde nach PETTENKOFER's Verfahren dargestellt *(C.-Bl. 1866. 445)*, in welchem der Vf. eine kleine Modification mit Rücksicht auf das Verhältniss der angewandten Stoffe vornahm, indem er auf 1 Thl. Phosphor 19 Thle. Jod und 20 Thle. Wasser nahm.

Die Jodwasserstoffsäure ist, wenn sie in einem Strome von Kohlensäure destillirt wird, fast farblos, aber die stärkeren Lösungen werden bei Aufbewahrung schnell unter Färbung zersetzt. Die stärkste Säure, welche durch Destillation erhalten werden kann, siedet bei 127°; ihre Zusammensetzung — 57,75 p. c. HJ — entspricht HJ + 4,7 Molek. Wasser.*

II. Bromwasserstoffsäure.

Temperatur.	Spec. Gew.	Procentgehalt.	Aequivalent
14°	1,490	48,17	168,2
14°	1,485	47,87	169,2
13°	1,460	46,09	175,7
14°	1,451	45,45	178,2
13°	1,438	44,62	181,5
13°	1,431	43,99	184,1
13°	1,419	43,12	187,8
13°	1,368	39,13	207,0
13°	1,349	37,86	213,9
13°	1,335	36,67	220,9
13°	1,302	33,84	239,4
13°	1,253	29,68	272,9
13°	1,232	27,62	293,3
13°	1,200	24,35	332,6
14°	1,164	20,65	392,3

* Nach ROSCOE *(Ann. Ch. Pharm. 116. 203)* siedet sie bei 127° (774 Mm) und enthält 57,0 p. c. HJ.

Temperatur.	Spec. Gew.	Procentgehalt.	Aequivalent.
14°	1,131	16,92	478,7
14°	1,118	15,37	527,0
14°	1,097	12,96	625,0
14°	1,089	11,94	678,4
14°	1,075	10,19	494,9
14°	1,055	7,67	1056,1

Ueber die Darstellung der Bromwasserstoffsäure vgl. C.-Bl. 1870. 324. (*Ber. chem. Ges. III. 402.*)

Kleine Mittheilungen.

Indigoprüfung nach Ferd. Springmühl. Der käufliche Indigo enthält ausser dem reinen Indigblau, dessen Menge zwischen 25 und 60 p. c. schwanken kann, hauptsächlich Indigbraun, Indigroth und Indigleim. 1) *Directe Bestimmung des Indigblaues durch Extrahiren der fremden Substanzen.* Man behandelt den Farbstoff nach einander mit Kalilauge, Essigsäure und Alkohol. Die erstere zieht das Indigbraun, die zweite den Indigleim und der dritte das Indigroth aus. Man filtrirt, wäscht, trocknet und wägt. Verf. hat mit dieser Methode genaue Resultate erhalten; er giebt aber zu, dass die vielen Proben zu viel Zeit in Anspruch nehmen. 2) *Bestimmung der fremden Substanzen durch Extrahiren des Indigblaues.* Das Indigblau löst sich, wie bekannt, in Schwefelsäure, ausserdem wird aber auch etwas Indigbraun und Indigroth dadurch gelöst. Die Methode liefert demnach zu viel Indigblau, bietet aber, wenn eine geringere Genauigkeit genügt, den Vortheil, dass sie sich schnell ausführen lässt. Man löst im zwanzigfachen Gewichte Schwefelsäure, verdünne mit 2000 Wasser, filtrire und wäge. 3) *Optische Prüfung.* Hierzu muss man sich eine Normalindigolösung von bestimmtem und bekanntem Farbstoffgehalte darstellen. Eine Lösung des zu untersuchenden Indigos lässt nun bei derselben Verdünnung entweder mehr oder weniger Licht durch, wenn beide Lösungen sich zwischen zwei gleich weit entfernten durchsichtigen Glasplatten befinden. Man kann so durch Vergleichung der Farbennuancen einen ungefähren Aufschluss über den Farbstoff erhalten, zumal wenn man sich hierzu eines Colorimeters bedient; niemals aber kann man ein genaues Resultat fordern, zumal deshalb nicht, weil die Normallösung sich mit der Zeit verändert. 4) *Titrirmethode.* Das Indigblau wird durch Chlor und viele seiner Verbindungen zerstört und zwar so, dass die Menge des angewendeten Zerstörungsmittels der Indigblauquantität entspricht. Die Entfärbung erstreckt sich aber auch, wenn auch nur gering, auf Indigbraun und Indigroth, so dass man eine kleine Correctur anbringen muss. Man wendet zur Zerstörung des Farbstoffs die verschiedensten Mittel an: Chlor, Chlorkalk, chlorsaures Kali, doppeltchromsaures Kali, Chamaeleon etc. Ohne auf diese bekannten Methoden näher einzugehen, erörtert Verf. nur diejenigen, welche ihm die besten Resultate geliefert haben und bequem in der Ausführung sind. Am empfehlenswerthesten ist das übermanganşaure Kali. Man stellt eine Normalindigolösung von bekanntem Gehalte her, indem man in reiner Schwefelsäure löst, und bestimmt die Menge Chamaeleon, welche zur Farbenumwandlung erforderlich ist, behandelt die zu untersuchende Probe genau in derselben Weise und berechnet den Gehalt. — Von den übrigen Methoden ist die von Mac Kinlay zu erwähnen. Man pulvere den Indigo, digerire 0,64 Gr. mit 16 Gr. Nordhäuser Schwefelsäure bei 27°C, verdünne mit $^1/_2$ Liter Wasser, füge 0,972—1,037 Gr. in Wasser gelöste Kleesäure hinzu, verdünne zu 8,32 C.-C.; dann lässt man aus einer Bürette so lange von einer 0,8888 saures chromsaures Kali enthaltenden Lösung zufliessen bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Fliesspapier gebracht keinen farbigen Fleck mehr erzeugt. Es gehören nach Mac Kinlay 6 Th. zweifach chromsaures Kali zur Entfärbung von 10 Th. Indigo. Verf. erhielt auf diese Weise Resultate, die mit den nach der vorigen Methode erhaltenen gut übereinstimmten. — Schliesslich erwähnt der Verf. noch der am häufigsten vorkommenden absichtlichen Verfälschung des Indigos mit Stärkmehl. Um dieses aufzufinden, entfärbe man die Lösung mit Chlor und füge Jodkalium hinzu, worauf bei Anwesenheit von Stärke sofort die bekannte blaue Färbung auftritt. (*Musterzeitung XIX, 313.*)

Wohlfeile Darstellung von Sauerstoff; nach Weppen. Man erhitzt mangansaures Natron in einer Retorte durch einen Strom überhitzten Wasserdampfes. Schon nach 5 Minuten ist aller disponible Sauerstoff ausgetrieben. Nachher leitet man über den Rückstand 5 Minuten lang einen Strom heisser Luft, wodurch das Salz wieder hergestellt wird, um nun einer Wiederholung des Processes zu unterliegen. (*Arch. Pharm. CXCIV. 73.*)

Technische Notizen.

Chalcedoncäment. Frisch ausgegrabene Feuersteine oder Chalcedone werden, um sich leichter zerkleinern zu lassen, bis zur Rothgluth erhitzt und dann fein gepulvert. Von diesem Pulver 1 Vol. zu 4 Vol. eines Mörtels von 1 Th. Kalk und 3 Th. Sand gesetzt, macht diesen hydraulisch. Besonders verwendbar und fast unübertroffen ist der Chalcedoncäment da, wo es sich um die Herstellung eines glänzenden weissen Verputzens von Wänden oder Gesimsen handelt, welche dem Wasser und der atmosphärischen Luft starken Widerstand leisten sollen. Ein Mörtel aus 1 Raumth. Kalkbrei, 1 Th. Chalcedoncäment und 2 Th. weissem Sand liefert einen Putz, welcher, mit einer kupfernen Reibkelle bearbeitet, dem geschliffenen Marmor ähnlich ist. (*Deutsche Bauzeitung.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 45. **Chemisches Central-Blatt.** 10. November 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 6 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Th. H. Huxley, Rede zur Eröffnung der Naturforscherversammlung in Liverpool, 14. Septbr. 1870. *(Ch. News XXII. 133.)* — **H. E. Roscoe**, Die Fortschritte der Chemie im letzten Jahre. Vortrag, gehalten in der chem. Section der British Association for the Advancement of Science in Liverpool, 15. Septbr. 1870. *(Ch. News XXII. 139.)* — ***W. Thomson**, Die Grösse der Atome. *(Sill. J. [2] L. 38.)* — ***F. Wiggl. Clarke**, Das Atomgewicht fester Verbindungen. *(Sill. J. [2] L. 174.)* — **A. Wretschko** hat Untersuchungen über die *Diffusion von Gasgemengen* grossentheils in der Absicht angestellt, experimentelle Belege für gewisse Folgerungen zu liefern, zu welchen STEFAN auf theoretischem Wege mit Benutzung der Ergebnisse über die Diffusion je zweier einfacher Gase gelangte. Den zwei diffundirenden Gasen A und B war zu gleichen Volumprocenten ein drittes Gas C beigemengt. Es ergab sich dabei: 1) Ist das Gas C eines der Gase A und B, so wird die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase A und B durch die Beimengung von C nicht geändert. 2) Ist C von A und B verschieden, so wird a) durch C die Diffusionsgeschwindigkeit von A und B geändert, und zwar um so mehr, je mehr von C in jeder Rohrhälfte vorhanden ist, und zwar wird dieselbe α) für beide Gase grösser, wenn C specifisch leichter ist als jedes der Gase A und B, β) kleiner, wenn C spec. schwerer ist als A und B, γ) für ein Gas grösser, für das andere kleiner, wenn das spec. Gewicht von C in der Mitte liegt von A und B; b) während vor der Diffusion in jeder Rohrhälfte gleichviel von C vorhanden war, ist dies während der Diffusion nicht mehr der Fall, sondern findet sich in der oberen Rohrhälfte ein Plus. Die beiden ersten Sätze 1 und 2a lassen sich überall äusserst scharf erkennen, das Gesetz 2b ist in den Fällen, in welchen die spec. Gewichte von A und B sehr stark verschieden sind, ebenfalls sehr deutlich ausgedrückt, weniger jedoch da, wo dies nicht der Fall war, weshalb auch für diese letzte Combination die meisten Versuche gemacht werden mussten. *(Wien. Anz. XXI. 186.)* — **J. Homer Lane**, Die Temperatur der Sonne. *(Sill. J. [2] L. 57.)* — **T. St. Hunt**, Der wahrscheinliche Sitz der vulkanischen Thätigkeit. *(Sill. J. [2] L. 21.)*

Barth hat durch *Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat Salicylsäure*, *Oxybenzoësäure* und einen hochsiedenden öligen Körper von der Formel des *Diphenols* erhalten. Das Diphenol giebt grösstentheils amorphe Derivate, sein Methyläther jedoch, der ursprünglich in einer flüssigen Modification erhalten wird, geht beim Umdestilliren theilweise in einen krystallinischen Körper über (mikroskopische Quadratoktaëder), der mit dem flüssigen *Dianisol* isomer ist. Der krystallinische Methyläther giebt auch ein in schönen langen Nadeln krystallisirendes Nitroproduct. Die Entstehung der erwähnten Körper erklärt sich Vf. unter der Annahme, dass, während ein Mol. Phenol ganz in Bruchstücke zerfällt, an anderen Molekülen erst eine Auslösung von 1 At. H. stattgefunden hat. Je nachdem sich nun in

dem entstandenen Rest $C_6H_4.OH$ entweder $COOH$ oder ein gleicher Rest $C_6H_4.OH$ einfügt, entstehen die Oxybenzoësäuren oder das Diphenol. Die Auslösung des H aus dem Phenol geschieht vorzüglich an der Metastelle, in geringerem Grade an der Orthostelle. Ausser den erwähnten Producten bilden sich nur geringe Mengen von schmierigen Substanzen und grosse Mengen von Kohlensäure; etwa die Hälfte des Phenols bleibt entweder unangegriffen oder verwandelt sich, nachdem es bereits in die Reaction eingetreten ist, durch den freiwerdenden Wasserstoff in Phenol zurück. *(Wien. Anz. XXI. 170.)* — **C. Senhofer** liess auf die Kalisalze der isomeren *Phenolmonosulphosäuren* ein Mol. *Brom* einwirken und erhielt dabei vorzüglich zweifach bromirte Producte, in geringer Menge einfach bromirte (Dibrom- u. Monobrom-Phenolparasulphosäure, sowie Dibrom- u. Monobrommetasulphosäure). Vf. hat zahlreiche Salze dieser Säuren dargestellt u. gedenkt noch weitere Versuche mit ihnen vorzunehmen. *(Wien. Anz. XXI. 171.)* — **Rembold** behandelte *Ellagsäure*, $C_{14}H_6O_8$, die nach dem Verfahren von Löwe aus Gallussäure dargestellt war, *mit Natriumamalgam*, und erhielt bei verschieden langer Einwirkung verschiedene Körper, am constantesten eine sehr schwach saure und sehr schwer lösliche Verbindung, $C_{14}H_{10}O_7$, welche durch oxydirende Mittel ausserordentlich leicht verändert wird und eine grüne Eisenreaction giebt. Ausserdem erhält man, wiewohl weniger sicher, einen Körper mit rother Eisenreaction. *(Wien. Anz. XXI. 171.)* — **K. Prantl**, Vorkommen des *Inulins* (Fortsetzung von C.-Bl. 1870, 643). Das Inulin findet sich besonders in der Familie der Compositen, ausserdem noch in Campanula rapunculoides L.; in anderen Gattungen aus der Familie der Campanulaceen ist es noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. In den Wurzeln der Dipsaceen konnte Vf. kein Inulin entdecken. Andere Angaben über das Vorkommen von Inulin, nach denen sich dasselbe fast in allen Familien des Pflanzenreiches finden würde, weist der Vf. zurück und nimmt an, dass damit manche andere Stoffe (Lichenin, Amylum, vielleicht auch Pectinstoffe, ja selbst ganze Zellen) verwechselt worden sind. Der Gehalt der einzelnen Wurzeln an Inulin wird von verschiedenen Chemikern verschieden angegeben: zwischen 5 und 6 p. c. (Taraxacum nach Waltl) bis 57,7 p. c. (in Radix pyrethri nach Köhne). Die Ursachen dieser Verschiedenheit in den Angaben erkennt der Verf. einerseits in der Unmöglichkeit, die Menge des Inulins genau zu bestimmen, andererseits aber auch in der wirklichen Verschiedenheit im Inulingehalte der Pflanze zu verschiedenen Jahreszeiten. Bei einigen Pflanzen erreicht derselbe sein Maximum im Herbst, bei anderen treten andere Verhältnisse auf. *(Rep. f. Pharm. XIX. 577.)*

O. Loew, Hydrogenium-Amalgam. *(Sill. J. [2] L. 99; C.-Bl. 1870. 376.)* — **J. Schnauss**, Ueber das *Jodsilber*. Erwiderung auf die Bemerkungen von Blass über denselben Gegenstand (s. C.-Bl. 1870. 513.) *(Arch. Pharm. CXCIV. 16.)* — **Jul. Müller**, Ueber *Quecksilberchlorid-Chlornatrium* und dessen therapeutische Anwendung. *(Arch. Pharm. CXCIV. 9.)* — **J. M. Crafts**, Die Aether der arsenigen Säure und Arsensäure. *(Sill. J. [2] L. 10; C.-Bl. 1870. 597.)* — **Berlandt** bereitet das *Ferrum oxydatum dialysatum*, indem er eine Schweinsblase mit einem Glasrohre von 10 Mm. Weite verbindet, ohne dieses Rohr zu schliessen, zur Hälfte mit der Auflösung von Fer. sesquichlor. u. Fer. oxyd. hydr. füllt und in ein Becherglas einhängt, welches mit destillirtem Wasser gefüllt ist. In 8 Tagen ist die Flüssigkeit vollkommen dialysirt. *(Arch. Pharm. CXCIV. 9.)* — **W. Gould Leison** hat die von Gibbs *(Sill. J. XLIV. 213)* angegebene Methode zur *Bestimmung der Metalle der Magnesiumgruppe* geprüft, nach welcher mit Oxalsäure und Alkohol gefällt und die Oxalsäure im Niederschlage mit übermangansaurem Kali bestimmt wird. Schwefelsaures *Cadmium* wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung mit überschüssiger Oxalsäure und mit viel Alkohol versetzt; im Filtrate gab Schwefelwasserstoff kaum eine gelbliche Trübung. Der Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet, das Filter durchstossen und der Niederschlag mit heisser verdünnter Schwefelsäure abgespült, die Flüssigkeit mit einigen C.-C. conc. Schwefelsäure versetzt und heiss mit übermangansaurem Kali titrirt. Gef. 44,19—44,88 p. c. Cd, ber. nach $3CdSO_4 + 8H_2O$ 43,75. Die Resultate sind zu hoch, wohl weil das Filter von der Schwefelsäure angegriffen wurde. Der Niederschlag wurde dann auf dem unversehrten Filter mit heisser Lösung von schwefelsaurem Ammoniak oder verdünnter Salzsäure gelöst und 43,68 u. 43,74 p. c. Cd gefunden. — Das oxalsaure *Barium* wurde durch die Schwefelsäure nicht vollständig zersetzt; nach dem Lösen in Salzsäure wurde gef. (in $BaCl_2 + 2H_2O$) 56,21 p. c. Ba, ber. 56,15. — Der Niederschlag, welchen salpetersaures *Strontium* gab, wurde auf einem Trichter gesammelt, der mit einem Glasstabe und mit Sand verschlossen war, der Sand mit dem Niederschlage herabgespült, und der Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt (gef. zweimal 48,90 p. c. SrO, ber. 48,93). — Isländischer *Kalk*spath wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Oxalsäure und Alkohol versetzt; das Filtrat enthielt aber Calcium; vollständig wurde das Calcium erhalten, wenn die Lösung vor dem Zusatze des Alkohols zur Trockne verdunstet wurde (gef. 56,10 und 56,08 p. c. CaO, ber. 56,00). — Wird schwefelsaures *Magnesium* mit Oxalsäure eingedampft, aber nicht zur Trockne, u. Alkohol zugesetzt, so ist das Filtrat frei von Magnesium. Das Filter wurde durchstossen und das Salz mit kalter verdünnter Schwefelsäure herabgespült (gef. 16,18 und 16,25, ber. 16,26 p. c. MgO). — *Zink*

wird aus dem Sulphate nach der ursprünglichen Methode vollständig als äusserst feines Pulver gefällt; zur Anwendung kamen Sand und warme verdünnte Schwefelsäure (gef. 28,14 und 28,15, ber. 28,22 ZnO). — Ganz reines wasserfreies *Kobalt*chlorür wurde bereitet durch Glühen von Purpureo-Kobaltchlorid, das Chlorür mit Oxalsäure und Alkohol gefällt, der Niederschlag auf Sand gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, und die intensiv rothe Lösung mit schwefelsaurem Nickeloxydul versetzt, bis die rothe Färbung verschwunden war (vergl. W. Gibbs, *Sill. J. XIV. 204)*; gef. 45,30 u. 45,37, ber. 45,38 p. c. Co (Co=59). — Das schwefelsaure Nickeloxydul musste nach Zusatz der Oxalsäure concentrirt und nach Zusatz des Alkohols unter Ersatz des verdunstenden Alkohols noch 1/2 St. auf dem Wasserbade digerirt werden; der Niederschlag wurde auf Papier gesammelt, in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und die Farbe mit schwefelsaurem Kobaltoxydul neutralisirt. (Gef. 28,57 und 28,58 p. c. NiO; $NiSO_4 + 6H_2O$, verlangt 28,24 (Ni = 58), doch ist das Sulphat schwer von bestimmtem Wassergehalte zu erhalten. — Wiewohl das *Mangan* durch Oxalsäure und Alkohol vollständig gefällt wird, gab die Methode doch keine befriedigenden Resultate, wahrscheinlich weil die Salze keine bestimmte Zusammensetzung hatten; bei 100° getrocknetes oxalsaures Manganoxydul, $2C_2MnO_4 + 5H_2O$, gab zweimal 38,88 p. c. MnO, verlangt 37,77; schwefelsaures Manganoxydul, $MnSO_4 + 7H_2O$, wahrscheinlich etwas feucht, gab 45,28 und 45,29 p. c. MnO, ber. 46,67. — *Eisen* gab keine guten Resultate. — Endlich hat Vf. die Oxalsäure noch in Gemengen der erwähnten Basen (Mangan, Magnesium, Nickel, Kobalt, Cadmium und Zink; Dolomite) bestimmt *(Sill. J. [2] L. 240.)* — **J. H. Talbot** beschreibt eine Methode zur *Bestimmung des Zinks und Mangans als Sulphide*. Aus kalten Lösungen wird das Zink durch Schwefelalkali als schleimige Masse gefällt, die sich langsam absetzt u. ausserordentlich schwer auswaschen lässt; die Fällung ist aber vollständiger als mit kohlensaurem Natron und lässt sich in folgender Weise ausführen. Die Lösung wird, wenn sie sauer ist, so genau als möglich mit kohlensaurem Natron oder Ammoniak neutralisirt, zum Sieden erhitzt und unter sorgfältiger Vermeidung eines grossen Ueberschusses mit Schwefelnatrium oder Schwefelammonium versetzt; bei fortgesetztem Kochen wird der Niederschlag körnig u. setzt sich leicht ab. Das Filtrat ist völlig frei von Zink und der Niederschlag lässt sich leicht und schnell auswaschen. Der Niederschlag wird dann theilweise auf dem Filter getrocknet und in einem Porcellantiegel erst gelinde, dann unter Zutritt von Luft stark geglüht. Die Austreibung der letzten Spuren Schwefelsäure wird durch Zusatz von kohlensaurem Ammonium sehr beschleunigt. Reines ZnO gab 99,91—100,00 p. c. ZnO, schwefelsaures Zink 28,52—28,54 ZnO (ber. 28,29). — Das Mangan lässt sich ebenso fällen; der fleischrothe Niederschlag ist körnig und manchmal selbst sandig, wiewohl nicht deutlich krystallinisch; das ausgewaschene Sulphid wird in Salzsäure gelöst und als Ammoniumphosphat bestimmt. Pyrophosphorsaures Manganoxydul, $Mn_2P_2O_7$, gef. 49,56 und 49,65 p. c. MnO, ber. 49,64. Schwefelammonium fällt das Pyrophosphat nicht vollständig als Sulphid, der grössere Theil des Salzes fällt als Ammoniumphosphat *(a. a. O. 244.)* — **J. H. Talbot** giebt eine Methode an zur *Trennung des Zinns vom Wolfram*, welche darauf beruht, dass das Zinnoxyd durch Cyankalium leicht zu Metall reducirt wird, während die Wolframsäure vom Cyankalium selbst in hoher Temperatur nicht angegriffen wird. Man schmilzt die Oxyde in einem Porcellantiegel mit der 3 bis 4fachen Menge käuflichen Cyankaliums, wobei sich das Zinn in kleinen Kügelchen abscheidet, während die Wolframsäure von dem Kali des Cyanats und Carbonats gebunden wird. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit heissem Wasser behandelt, das Zinn gewaschen und nach der Oxydation mit Salpetersäure im Tiegel als Oxyd gewogen. Die Wolframsäure bestimmt man aus der Differenz, oder man zersetzt das überschüssige Cyankalium durch Kochen mit Salpetersäure, löst die gefällte Säure in Alkali und fällt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Die Differenzen beliefen sich bis auf höchstens 0,3 p. c. *(a. a. O. 246.)* — **W. T. Roepper** hat das krystallinische Silicat von Stirling Hill, Sussex county, N. J., welches er vor einigen Jahren als eine Varietät des Tephroits beschrieb, jetzt in deutlichen Krystallen aufgefunden und aufs Neue analysirt, wobei es sich als *zinkhaltiger Chrysolith* herausstellte. Es kommt mit Willemit, Franklinit, Jeffersonit und Spinell in 1/8 bis 2 Zoll langen orthorhombischen Krystallen mit parametrischen Verhältnissen vor, meist mit vom Meteorwasser abgerundeten Ecken, auswendig schwarz und matt, auf Bruch und Spaltflächen aber glänzend. Härte 5,5—6, Dichte 3,95—4,08, dunkelgrün bis schwarz, in dünnen Blättern blassgelb durchscheinend, Strich hellgelblich, grünlich-grau, an dünnen Kanten zu einer matten schwarzen Schlacke schmelzend; giebt vor dem Löthrohre die Reactionen der Kieselsäure, des Zinks, Eisens und Mangans; einige Proben lassen einen in Säuren unlöslichen Rückstand, wahrscheinlich von Spinell. Die Kieselsäure wurde mit Salzsäure abgeschieden; aus dem mit Soda neutralisirten Filtrate wurde das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst, die Lösung während ununterbrochenen Siedens mit kohlensaurem Natron gefällt u. das kohlensaure Zink durch Glühen in Zinkoxyd verwandelt. Die vom Zink befreite Lösung wurde mit chlorsaurem Kali behandelt, das Eisen als basisch essigsaures Salz gefällt, gelöst und wieder mit Ammoniak niedergeschlagen; das Mangan wurde mit Brom abgeschieden und wie die Magnesia

als Pyrophosphat bestimmt. Mit essigsaurem Natron liess sich das Zink vom Eisen nicht trennen, denn ein grosser, oft der grössere Theil des Zinks fiel mit dem Eisen, weshalb in den früheren Analysen zu wenig Zink gefunden wurde. Die Analyse ergab 0—2,65 Rückstand, 29,90—30,76 SiO_2, 33,78—35,60 FeO, 16,25—17,81 MnO, 9,09—10,96 ZnO, 5,44—7,60 MgO, wonach sich das Mineral als Unisilicat erweist *(Sill. J. [2] L. 35.)* — In der starken Willemitader von Minehill, Sussex county, N.-J., kommen nach **Roepper** kleine Mengen eines schönen rothen Minerals mit rhomboëdrischer Spaltbarkeit vor, die sich sehr scharf von dem rein apfelgrünen Willemit unterscheiden. Bei der Analyse wurde gefunden 50,40 $CaOCO_2$, 43,54 $MnOCO_2$, 0,76 $FeOCO_2$, 5,69 $MgOCO_2$ und 0,08 Unlösliches. Dichte 3,052, Härte 4. Das Mineral unterscheidet sich von den bekannten Dialogiten durch seinen grösseren Gehalt an kohlensaurem Kalk und kann entweder als ein Dialogit betrachtet werden, in welchem etwas mehr als die Hälfte des MnO durch Kalk ersetzt ist, oder als ein *Dolomit*, in welchem ungefähr $^5/_6$ der Magnesia durch Manganoxydul vertreten sind *(a. a. O. 37.)* — Auf dem Scotch mountain, Warren county, N.-J., fand **Roepper** über den syenitischen Gneis des Bodens zerstreut zahlreiche Massen eines weissen quarzartigen Minerals, das aus rundlichen, $^1/_8$ Zoll starken Körnchen zu bestehen schien, von welchen viele eine deutliche hexagonale Spaltbarkeit zeigten. Auch fanden sich gewundene, gewissen Formen des Chlorits ähnliche Krystalle. Vom Quarze unterschied sich das Mineral durch seine geringe Dichtigkeit (1,961) und seine geringere Härte (gegen 6). Es löst sich sehr leicht in Kalilauge und lässt dabei nur 8 p. c. Rückstand, der wenigstens zum Theil aus dem ursprünglichen Mineral zu bestehen scheint. Beim Glühen verlor er 7,27 p. c. Wasser. Es scheint daher eine *Opalpseudomorphose* nach einem glimmerartigen Minerale, wahrscheinlich einem *Chlorit*, zu sein. *(a. a. O. 37.)* — **Charles Upham Shepard** beschreibt eine *neue Varietät* (Species?) *des Columbits*. Sie findet sich bei Haddam (Conn.) in rhombischen von denen des Columbits oder Tantalits nicht verschiedenen Krystallen, besitzt aber nicht den hohen Glanz und den Schiller des Columbits von anderen Fundorten. Bruch pechschwarz, klein muschelig; fester, nicht so bröcklich als der gewöhnliche C. In der Härte kein Unterschied, lässt sich aber leichter pulvern. Das Pulver ist ganz schwarz, während das des C. nur bräunlich schwarz ist. Dichte 5,31 (die des C. von Brainard farm 6,09). Beim Erhitzen im Platintiegel verlor das Pulver nur 0.02 p. c., wurde aber zuletzt bräunlich-schwarz. Vor dem Löthrohre rundeten sich die Ecken kleiner Bruchstücke ab. In der äusseren Flamme gab es mit Borax eine in der Hitze blass gelbe, schwach bräunliche Perle: in der inneren Flamme trat keine Veränderung ein; auf Zusatz von Salpeter trat Manganreaction ein. Der gewöhnliche Columbit verhält sich ähnlich. Phosphorsalz gab dasselbe Resultat. Mit Soda gab es, wie der Columbit, kleine Zinnkörnchen. Durch Salzsäure wird es höchstens schwach angegriffen. Von heisser Schwefelsäure wird es schnell und vollständig gelöst, wobei man eine tief gelbe Lösung erhält, die durch Wasser weiss wird, wodurch sich der C. von Haddam unterscheidet. Beide werden schnell durch saures schwefelsaures Kali zersetzt; die neue Varietät giebt ein honiggelbes durchsichtiges Glas, der C. ein graulichweisses undurchsichtiges. (Diese ausserordentlich leichte Zersetzbarkeit des neuen Minerals weist auf die Abwesenheit von Tantalsäure hin.) Der weisse beim Zersetzen mit Schwefelsäure bleibende Rückstand giebt beim Behandeln mit Salzsäure auf Zinnfolie sofort eine berlinerblaue Flüssigkeit und einen ebensolchen Niederschlag; beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe blasser; ebenso verhält sich der Rückstand gegen Zink und Schwefelsäure. Die schwach verdünnte ursprüngliche Lösung in Schwefelsäure wurde nach dem Entfernen des Niederschlages gekocht, wobei ein beträchtlicher Niederschlag von Metallsäuren entstand; dieser wurde beim Erhitzen gelb und nach dem Erkalten weiss; Borax färbte er in der Hitze gelb, liess ihn aber in der Kälte farblos; gegen Phosphorsalz verhielt er sich ähnlich. Ein Theil der Metallsäuren wurde mit Aetznatron geschmolzen, die Masse gelöst und mit Kohlensäure gesättigt, wobei kein Niederschlag entstand (Abwesenheit von Tantalsäure). Zur Analyse wurde das Mineral mit Kali geschmolzen. Es wurde gef. 78,30 p. c. Metallsäure, 18,36 Eisenoxydul, 7,72 Manganoxydul, Spuren Zinn. Die Metallsäuren besassen eine Dichte von 4,06, woraus sich wohl auch auf die Abwesenheit von Tantalsäure schliessen lässt, die in reinem Zustande eine höhere Dichtigkeit besitzt. Hermann unterscheidet nach der Dichte 3 Arten von Columbit, 5,9, 5,5—5,9 und 5,4; das beschriebene Mineral wird er aber wohl nicht in Händen gehabt haben. Auf einigen der Krystalle fanden sich Flecke von Uranocher, wiewohl im Minerale selbst kein Uran nachgewiesen werden konnte. Die Lösung des mit Natron geschmolzenen Minerals gab mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen käsigen, schweren, blass gelblich-weissen Niederschlag, der bald grün wurde; mit Sublimat keinen Niederschlag, die Lösung wurde aber bei geringer Verdunstung dick und bei weiterem Eintrocknen setzte sich ein rothbraunes Quecksilberoxychlorid ab; schwefelsaures Natron gab keinen Niederschlag, schwefelsaures Kali erst nach dem Stehen einen geringen; Phosphorsäure machte die Lösung nach einigen Stunden opalin; Kaliumferrocyanür gab nach einiger Zeit einen hellgelblichen Niederschlag; Cyankalium gab sofort einen dicken weissen Niederschlag; Galläpfelaufguss erst auf Zusatz von Salzsäure einen dicken manganrothen Niederschlag; Salpetersäure einen

reichlichen, in der Hitze unlöslichen; Salzsäure einen voluminösen. Beim Verdunsten auf 1/8 Vol. schied die Lösung einen Theil des Salzes ab, der sich bis auf Spuren löste; mit dieser Lösung gab salpetersaures Silber einen reichlichen hellgelben Niederschlag, der sich beim Kochen löste, durch wenig Ammoniak braun wurde, sich in mehr Ammoniak löste und beim Verdunsten erst braun, dann schwarz wurde. Diese Reactionen werden den Natronsalzen des Niobiums oder Columbiums zugeschrieben, mögen jedoch von dem Ilmenium getheilt werden. *(A. a. O. 90.)* — In Spalten grosser Columbitkrystalle und zwischen den Flächen dieser Krystalle u. Feldspath fand **Shepard** kleine oktaëdrische Krystalle eines unbekannten Minerales, Härte 5—5,5. Spröde, Bruch muschlig, halbdurchsichtig bis durchscheinend. Glanz auf dem Bruche harzartig, auf den Flächen diamanten. Strich gelblich-weiss. Vor dem Löthrohre unschmelzbar. Nach langem Erhitzen verliert es seine braune Farbe und wird hellcitronengelb, beim Erkalten blasser, verliert dabei an Glanz und Durchsichtigkeit. Mit Phosphorsalz löst es sich in der äusseren Flamme zu einem farblosen durchsichtigen Glase, in der inneren Flamme wird es milchig und bläulich; bei langem Erhitzen wird die Probe nicht anders gefärbt; Zusatz von Zinn gab eine bläulich-weisse helle undurchsichtige Probe. Das Mineral ist am meisten dem *Mikrolithe* ähnlich, unterscheidet sich aber durch den Mangel an Spaltbarkeit, in seinem Glanze und im Verhalten vor dem Löthrohre. Vielleicht besteht es hauptsächlich oder ganz aus einer der Metallsäuren der Columbiumgruppe. *(a. a. O. 93.)* — Nach **Shepard** wurde eine grosse krystallinische Masse von *Bismuthin*, die mehr oder minder mit *Bismuthit* überzogen war, in einer Granitspalte bei Haddam entdeckt. *(A. a. O. 94.)* — **Shepard** hat die *Säure des Mikroliths* näher untersucht und hält es kaum für zweifelhaft, dass sie Tantalsäure und nicht Niobsäure sei, wie schon Brush nach Löthrohrreactionen u. s. w. erschlossen hatte. Zwei kleine Krystalle von zusammen 0,350 Grm. wurden mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen; kaltes Wasser löste die Masse, und später setzte sich aus der Lösung ein weisser körniger Niederschlag ab, während die darüberstehende Flüssigkeit auch beim Kochen nicht getrübt ward. Der weisse Niederschlag betrug nach dem Glühen 72,80 p. c., war in der Hitze kaum schwach gelb, in der Kälte völlig weiss. Phosphorsalz gab mit ihm ein völlig klares, nur in der Hitze schwach gelbliches Glas; nach Zusatz von schwefelsaurem Eisen färbte es sich in der inneren Flamme blutroth, beim Erkalten schmutzig gelb. In Borax löste er sich mit schwach grünlich-gelber Farbe und geringer Trübung; Violet oder Roth war nicht wahrnehmbar. Mit Soda schmolz die Metallsäure zu einer bläulich grauen Masse zusammen; nach Entfernung der überschüssigen Soda mit kaltem Wasser wurde der Rückstand in mehr Wasser gelöst; die mit Salzsäure versetzte Lösung gab mit Galläpfelaufguss einen orangegelben Niederschlag, der sich von dem tiefröthlichen der Niobsäure unterschied; auch in seinem Verhalten gegen salpetersaures Silber, salpetersaures Quecksilberoxydul, Sublimat und Kaliumeisencyanür war das Salz von der Niobsäure verschieden. Beim Uebersättigen der Natronlösung mit Kohlensäure entstand ein deutlicher Niederschlag. *(a. a. O. 95.)* — **Shepard** hat das wasserhaltige Thonerde-Eisenphosphat von der Insel Redonda WI *(Redondit)*, das er früher *(Sill. J. XLVII. 338)* beschrieb, näher untersucht und unterscheidet es jetzt vom Barrandit, dessen Dichte 2,576, während die des R. zu 2,019 gefunden wurde, wahrscheinlich zu hoch, da die Proben 8,8 Kieselsäure enthielten. Diese Proben enthielten 40,19 p. c. Phosphorsäure; das reine Mineral würde 44,07 Phosphorsäure enthalten. Wasser wurde 24,73 p. c. gefunden. *(a. a. O. 96.)* — **Shepard** hat, wie Hermann in Diaspor von verschiedenen Fundorten, auch *im Diaspor von Chester Phosphorsäure* gefunden. Das gut ausgebildete Krystall war halbdurchsichtig, haarbraun mit einem Stiche in's Violette. Dichte 3,343. Gef. 15,80 p. c. Wasser, 0,32 Phosphorsäure, 0,38 Eisenoxydul und Spuren Mangan, 83,50 (Differenz) Thonerde. *(a. a. O. 96.)* — **Shepard** hat den *Vermiculit* von Pelham, den von Adams *(Sill. J. XLIX. 271)* beschriebenen Glimmer, analysirt. Beim Glühen verliert das anscheinend homogene Mineral 7 p. c. Wasser. Königswasser löste 50 p. c. und zurück blieben kleine farblose, der Margarinsäure ganz ähnliche Schüppchen. Beim Erhitzen blähen sie sich nicht weiter auf. Vor dem Löthrohre schmolzen ihre Kanten schwer zu einem farblosen Glase. Nach Des Cloizeaux sind sie optisch einaxig, gehören also wahrscheinlich zur Species Biotit. Gef. 14,00 Thonerde, 13,68 Magnesia, 32,00 Eisenoxyd, 24,00 Kieselsäure; Alkalien wurden nicht gesucht. Vermiculit von Millbury hinterliess beim Behandeln mit Königswasser glänzende grüne Schuppen (Ripidolit?). *(a. a. O. 96.)* — **V. Zepharovich** hat vorzüglich ausgebildete *Cerussit-Krystalle*, welche auf der Galenit-Lagerstätte zu Kirlibaba in der Bukowina aufgefunden wurden, einer genauen goniometrischen Untersuchung unterzogen, und im Allgemeinen die älteren Angaben bestätigt gefunden. *(Wien. Anz. XXI. 185.)* — **T. St. Hunt**, Die Geologie von Ost-New England. *(Sill. J. [2] L. 83.)*

A. Vogel fand in einem *böhmischen Lagerbiere* im Liter 878,4 C.-C. Wasser, 70,5 Grm. Extract, 48,8 Grm. Phosphorsäure, 0,46 Grm. Stickstoff, 2,4 Grm. Asche. *(Bair. Ind. und Gew. Bl. 1870. 153.)* — Nach **A. Metz** ist die Zusammensetzung eines *Reisbieres* aus der Rheinischen Actienbrauerei in Weisenau bei Mainz: 3,65 p. c. Alkohol, 1,63 Zucker, 5,13 p. c. Dextrin, 0,37 p. c. Stickstoffverbindungen, 0,22 p. c. Aschenbestandtheile, in Summa 7,36 p. c. Extract. — **C. Prantl** hat vor einiger Zeit 21 *Münchner Biere* auf ihre Hauptbestand-

theile untersucht; eine Zusammenstellung des summarischen Ergebnisses dieser Untersuchungen mit der gegenwärtigen Analyse ist geeignet, von dem allgemeinen Charakter des Reisbieres ein Bild zu entwerfen.

	Mainzer Reisbier	Münchner Biere. Durchschnitt	Extreme.	
Alkohol	3,65	3,55	3,98	3,23
Gesammtextract	7,36	6,17	6,61	5 42
Zucker	1,63	1,08	1,38	0,82

Hiernach übersteigt der Alkohol des Reisbieres den mittleren Alkoholgehalt der Münchner Biere nur unbedeutend; dagegen ist der Gesammtextract desselben und namentlich der Zuckergehalt wesentlich höher und sogar beträchtlicher als das an den gewöhnlichen Münchner Bieren dafür beobachtete Maximum. *(Der Bair. Bierbrauer 1870. Nr. 3—6; Pol. C.-Bl. XXIV. 1376.)* — **H. Ludwig,** Die Bestandtheile des rothen Fingerhutes. Historische Zusammenstellung aller älteren und neueren Arbeiten über diesen Gegenstand. *(Arch. Pharm. CXCIV. 22.)* — **Lamy,** Bericht über den gegenwärtigen Standpunkt der Roheisenfabrication in Frankreich und den anderen Ländern. *(Bull. soc. d'enc. 1870. 275; Pol. Journ. CXCVIII. 37.)* — **Joh. Zeman,** Notizen aus der Adalbert-Eisenhütte in Kladno. Aufbereitung der Erze. *(Techn. Bl. 1870. 149; pol. Journ. CXCVIII. 32.)* — **Reichenecker,** Aufbereitung der geschwefelten Golderze etc., Fortsetzung. *(B. u. Hüttenm. Z. XXIX. 364.)* — **Karl M. Balling,** Ueber die Entsilberung des Werkbleies mittels Zink. *(Pol. Journ. CXCVIII. 52.)* — ***C. Bender,** Ueber chemische Prüfung der Cämente. *(N. Jahrb. f. Pharm. XXXIV. 129.)*

Ueber die specifische Wärme und einige andere physikalische Eigenschaften der Mischungen von Alkohol und Wasser;

von

A. Dupré und F. J. M. Page.

Nach A. Schnidaritsch (*Sitzungsber. der Wien. Akad. XXXVIII. 39*) ist die specifische Wärme der Mischungen von Alkohol und Wasser immer geringer als die des Wassers. Mit diesen Angaben stehen die Resultate der Verf. in Widerspruch. Dieselben verfuhren bei ihren Untersuchungen folgendermassen: Ein Metallstück von bekanntem Gewichte wurde auf verschiedene Temperaturen, die man bis auf 0,01°C. genau bestimmen konnte, erhitzt und dann in die Flüssigkeit gebracht, innerhalb der man es durch einen sich aufdrehenden Faden in rasche Rotation versetzte. Die Temperaturerhöhung konnte mittelst eines sehr genauen Thermometers bis auf 0,001°C. genau geschätzt werden. Durch besondere Untersuchungen war diejenige Wärmemenge, welche durch die Rotation des Metalles erzeugt wird, sowie die Abkühlung durch Verdampfung der alkoholischen Mischungen während des Versuches bestimmt worden. Die Hauptresultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Gehalt der Mischung an Alkohol in Gewichtsproc.	Specifische Wärme gefunden	Specifische Wärme berechnet n. den Verhältnissen d. Mischg.	Differenz
5	1,01502		
10	1,03576	0,96043	+0,07533
20	1,04362	0,92086	0,12276
30	1,02602	0,88129	0,14437
40	0,96805	0,84172	0,12633
45	0,94192	0,82193	0,11999
50	0,90633	0,80215	0,10418
60	0,84332	0,76258	0,08074
70	0,78445	0,72301	0,06144
80	0,71690	0,68344	0,03346
90	0,65764	0,64387	0,01377
100	0,60430		

Man sieht, dass ein Gemenge von 20 p. c. Alkohol die grösste specifische Wärme besitzt und *dass bei allen Mischungen, die innerhalb 5 und 35 p. c. Alkohol enthalten, die specifische Wärme die des Wassers übersteigt.*

In der folgenden Tabelle sind die Wärmemengen verzeichnet, welche durch 5 Gr. Mischung entwickelt werden.

Gewichtsprocente Alkohol	Entwickelte Wärme	Gewichtsprocente Alkohol	Entwickelte Wärme
90	7,7025	45	38,8095
80	12,4775	40	44,8630
70	18,8200	30	47,9800
60	27,2620	20	43,9545
50	35,5850	10	26,6850

Das Maximum findet also für ein Gemenge von 30 Alkohol und 7 Wasser Statt.

Die dritte Tabelle enthält die Siedepunkte der verschiedenen Mischungen.

Gewichtsprocente Alkohol	Siedepunkt	Gewichtsprocente Alkohol	Siedepunkt
0	99,04	50	81,33
10	90,98	60	80,47
20	86,50	70	79,61
30	84,01	80	78,84
40	82,52	90	78,01
45	81,99	100	77,89

Die vierte Tabelle zeigt die Capillarattraction ausgedrückt in Mm. in einer Röhre von 0,584 Mm. Durchmesser bei 16° C.

Alkoholprocent	Beobachtete Höhe	Wasserhöhe = 100	Relative Molekularattraction	Berechn. Höhe	Differenz
0	49,47	100,00	100,00	100,00	
10	34,22	69,17	68,07	93,11	—25,04
20	27,92	56,43	54,83	86,22	31,39
30	23,84	48,19	46,15	79,34	33,19
40	22,41	45,30	42,56	72,45	29,89
45	21,64	43,74	40,64	69,00	28,36
50	21,24	42,93	39,43	65,56	26,13
60	20,93	42,30	37,89	58,68	20,79
70	20,66	41,76	36,42	51,79	15,37
80	20,43	41,29	35,03	44,90	9,87
90	20,06	40,54	33,35	38,02	4,67
100	19,40	39,21	31,13	33,13	0,00

Die vierte Columne dieser Tabelle giebt die Länge einer Wassersäule an, welche ebenso schwer ist, wie die in der dritten Columne verzeichnete Säule des alkoholischen Gemisches; sie liefert also ein Mass der relativen Intensität der Molekularattraction der verschiedenen Gemenge. Die fünfte Columne enthält die berechneten Höhen, wobei man von der Annahme ausgeht, dass dieselben dem Gewichte der constituirenden Elemente jedes Gemenges proportional sind.

Die 5. und 6. Tabelle enthalten die specifischen Gewichte und die Ausdehnungen der Mischungen bei verschiedenen Temperaturen.

Gewichtsprocente Alkohol	Specifisches Gewicht bei 100°	bei 15°	bei 20°
10,	98396	98298	98189
20	97261	97054	96866
30	95995	95666	95392
40	94253	93854	93520
45	93262	92846	92496
50	92185	91745	91390
59,77	89994	89545	89179
69,70	87695	87219	86844
79,81	85271	84797	84410
89,89	82712	82240	81851
100,00	79792	79317	78932

Gewichtsprocent Alkohol	Vol. bei 10°	Vol. gef. bei 20°	Vol. berechn. bei 20°	Differenz
0	100	100,154	100,154	
10	100	100,212	100,272	+0,060
20	100	100,405	100,386	0,019
30	100	100,632	100,489	0,143
40	100	100,783	100,601	0,182
45	100	100,827	100,652	0,175
50	100	100,868	100,700	0,168
59,77	100	100,914	100,798	0,125
69,70	100	100,980	100,874	0,106
79,81	100	101,020	100,954	0,066
89,89	100	101,052	101,034	0,018
100,00	100	101,088	101,088	

Endlich haben die Vff. noch die Zusammendrückbarkeit der Gemenge nach den Methoden von Regnault und Grassi bestimmt. Das hierzu benutzte Piezometer bestand aus einer 150 Mm. langen und 32 Mm. weiten cylindrischen Glasröhre mit halbkugeligen Enden, die sich auf eine lange Capillarröhre fortsetzt.

Gewichtsprocent Alkohol	Depression in Millimeter	Temperatur	Zusammendrückung gef.	ber.	Differenz
0	40,68	9,0	0,00004774	0,00004774	
10	36,92	11,2	4351	5387	—0,00001036
20	33,00	11,5	3911	5998	2087
30	32,92	10,2	3902	6584	2682
40	36,88	9,0	4347	7118	2771
45	39,20	8,0	4608	7364	2756
50	41,60	9,0	4878	7600	2722
59,77	48,20	10,0	5620	8029	2409
69,70	53,25	10,1	6159	8426	2267
79,81	59,96	9,6	6942	8775	1833
89,89	68,76	11,1	7950	9140	1190
100,00	81,36	9,7	9349	9349	

Es folgt aus diesen Untersuchungen 1) dass wenn man steigende Quantitäten Alkohol mit Wasser vermischt, zuerst die specifische Wärme des Gemenges (obwohl die des Alkohols weit geringer als die des Wassers ist) zunimmt, so dass eine Mischung von 30—40 p. c. Alkoholgehalt noch dieselbe specifische Wärme wie das Wasser hat; 2) dass diejenigen Mischungen, bei denen die grösste Wärmeentwickelung Statt findet, auch die grösste spec. Wärme zeigen. (*Arch sc. phys. nat. XXXIX. 58.*)

Ueber die isomeren Bernsteinsäuren,

von

Dr. Heinrich Byk.

Wichelhaus erkannte die von Hugo Müller (*C.-Bl. 1864 1044*) aus Chlorpropionsäure dargestellte Säure, welche dieser für Bernsteinsäure hielt, als isomer mit derselben (*Z. f. Chem.* [*2*], *III. 247*). Zur näheren Prüfung dieser Ansicht stellte der Verf. grössere Mengen dieser Säure nach einem etwas abgeänderten Verfahren dar. Käuflicher, reiner, über freiem Feuer getrockneter milchsaurer Kalk wird fein gepulvert und in einer durch eine Kältemischung abgekühlten Retorte mit $3^1/_2$ Th. Chlorphosphor innig gemischt; das entstehende Gemisch aus Phosphoroxychlorid und Chlorpropionylchlorid abdestillirt, in kleinen Portionen in absoluten Alkohol eingetragen und mit Wasser versetzt; das dabei abgeschiedene Oel wird im Wasserdampfstrome destillirt, wobei reiner, chlorpropionsaurer Aether übergeht. Dieser wird mit der doppelten Gewichtsmenge reinen Cyankaliums in dem doppelten Gewichte *Wasser* gelöst, in einer Retorte gemischt und im Rückflusskühler erwärmt, so dass der Retorteninhalt nur sehr schwach siedet, bis die Umsetzung vollendet ist. Die entstandene braune Flüssigkeit wird genau mit Schwefelsäure neutralisirt, fast zur Trockne eingedampft, darauf stark angesäuert und die Cyanpropionsäure mit Aether ausgezogen. Um diese in Isobernsteinsäure umzuwandeln, wird sie mit mässig verdünnter Kalilauge unter zeitweiliger Erneuerung des verdampften Wassers gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Die Lösung erstarrt unter dem Exsiccator zu einer Krystallmasse von schönen Nadeln, welche in Wasser gelöst mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgezogen wird. Letzterer hinterlässt nach dem Abdunsten ein dickflüssiges krystallinisches Oel. Man fällt mit Bleiacetat, zerlegt dieses mit Schwefelsäure, entfernt das noch im Filter vorhandene Blei mit Schwefelwasserstoff und erhält dann durch Eindampfen die

Isobernsteinsäure, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}C\left\{\begin{matrix}C\Theta\Theta H\\C\Theta\Theta H\end{matrix}\right.$ (gef. 40,38 C u. 5,34 H; 40,77 C u. 5,25 H; ber. 40,76 C und 5,09 H), in schön ausgebildeten Krystallen. In Wasser und Aether viel leichter löslich als die gewöhnliche Bernsteinsäure (nach Wichelhaus 1:5, die gewöhnliche Bernsteinsäure 1:23); Schmelzpunkt nach Wichelhaus 129,5, gewöhnliche B. 180°; Verf. bezweifelt indess die Richtigkeit dieser Angabe, da die Isobernsteinsäure schon wenig Grad über 100° in Propionsäure und Kohlensäure zu zerfallen beginnt. Sublimirt zwischen 2 Uhrgläsern schon unter 100° in schönen mikroskopischen Tafeln, welche mit den Krystallen der gewöhnlichen Bernsteinsäure einige Aehnlichkeit haben, sich aber bei genauerer Untersuchung davon verschieden zeigen; stösst beim raschen Erhitzen auf Platinblech zum Husten reizende Dämpfe aus, wie die gewöhnliche Bernsteinsäure.

Neutrales Kalisalz, $C_2H_4\,(C\Theta\Theta K)_2 + 2\,H_2\Theta$ (gef. 8,1, ber. 8,5 H_2O, und im tr. Salz gef. 47,98, ber. 48,55 K). Im neutralen Kalisalze der gewöhnlichen Bernsteinsäure fand der Verf. in Uebereinstimmung mit Döpping $4\,H_2\Theta$ (gef. 15,42, ber. 15,78 $H_2\Theta$). — *Saures Kalisalz*, $C_2H_4\,(C\Theta\Theta K)\,(C\Theta\Theta H)$. Wird erhalten, wenn man die eine Hälfte einer abgewogenen Menge Säure mit doppelt kohlensaurem Kali sättigt, die andere Hälfte hinzufügt und unter dem Exsiccator krystallisiren lässt: grosse, schöne Tafeln, ähnlich denen des Schwerspaths; die Krystalle des gewöhnlichen bernsteinsauren Kalis sind nur dünne Blättchen; schmilzt wie die gewöhnliche Bernsteinsäure bei 140°, fängt aber schon etwas über 100° an Säure abzugeben (gef. 30,71 C, 3,88 H, 25,81 K; ber. 30,76 C, 3,21 H, 25,00 K). Döpping stellte ein Salz der gewöhnlichen Bernsteinsäure mit $4\,H_2\Theta$ dar, was der Verf. bestätigt (gef. 24,0; ber. 24,4 K). — *Neutrales Natronsalz*, $C_2H_4\,(C\Theta\Theta\,Na + 4\,H_2\Theta)$, luftbeständige Krystallschüppchen (gef. 17,0 ber. 18,0 $H_2\Theta$, im wasserfr. Salz 38,06, ber. 38,39 Na). Das Salz der gewöhnlichen Bernsteinsäure krystallisirt nach Fehling und Döpping mit $12\,H_2\Theta$. — *Saures Natronsalz*, $C_2H_4\,(C\Theta\Theta\,Na)\,C\Theta\Theta H + H_2\Theta$ (gef. 5,6, ber. 6,0 $H_2\Theta$; im wasserfr. Salz 22,78, ber. 22,14 Na). Das Salz der gewöhnlichen B. krystallisirt mit $6\,H_2\Theta$. — *Ammoniumsalz* ist an der Luft leicht zerfliesslich, das Salz der gewöhnlichen B. bildet luftbeständige schöne Nadeln. — *Neutrales Kalksalz*, $C_2H_4\,(C\Theta\Theta\,Ca)_2 + H_2\Theta$ (gef. 4,04, ber. 4,84 $H_2\Theta$; im wasserfr. Salze: 35,50, ber. 35,85 $Ca\Theta$). Kann bis 200° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Das Salz der gewöhnlichen B. krystallisirt mit $6\,H_2\Theta$. — *Neutrales Bleisalz*, $C_2H_4\,(C\Theta\Theta\,Pb)_2 + H_2\Theta$ (gef. 2,22, ber. 2,71 $H_2\Theta$; im waserfr. Salze: 60,71, ber. 60,80 Pb.); scheidet sich beim Versetzen von freier Isobernsteinsäure mit essigsaurem Blei in der Kälte in Form von Flocken, in der Wärme körnig-krystallinisch ab. Schwer löslich in Wasser und Essigsäure, ziemlich leicht in einer überschüssigen Lösung von essigsaurem Blei, auch leichter löslich bei Gegenwart von Ammonsalzen. — *Neutrales Silbersalz*, $C_2H_4\,(C\Theta\Theta\,Ag)_2$

(gef. 14,45 C, 1,61 H, 65,08 Ag; ber. 14,45 C, 1,20 H, 65,06 Ag). Fällt beim Versetzen einer Lösung der freien Säure mit salpetersaurem Silber als weisses Pulver nieder; schwer löslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure, sehr leicht löslich in Ammoniak; zersetzt sich im feuchten Zustande schon unter 80°, im trocknen noch nicht bei 90°, wird bei hoher Temperatur braun. Das Salz der gewöhnlichen B. bräunt sich erst bei 180° (Döpping) oder bei 200° (Fehling).

Die Isobernsteinsäure spaltet sich bei der trockenen Destillation vollständig in Propionsäure und Kohlensäure, während die gewöhnliche B. unter gleichen Umständen Anhydrid und Wasser giebt. Mit Fünffachchlorphosphor verwandelt sie sich in ein durch Wasser ausfällbares Oel, welches unter dem Exsiccator warzenförmig krystallisirt. Mit Brom giebt sie ein Substitutionsproduct: $\left.\begin{matrix}CH_3\\Br\end{matrix}\right\}C\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ (gef. 43,2, ber. 40,6. Br). Der etwas zu hohe Bromgehalt erklärt sich dadurch, dass die Säure noch ein wenig durch Brom gefärbt erschien. Um dieses Product darzustellen, wurde die wässrige ziemlich verdünnte Lösung der Säure mit etwas mehr als dem doppelten Aequ. Brom in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade eine Stunde lang erhitzt und dann die Lösung im Vacuum abgedampft. Man erhielt vorzüglich ausgebildete Säulen mit Pyramidenflächen, die durch Umkrystallisiren nicht ganz von dem anhängenden Brom befreit werden konnten. Von der gewöhnlichen Bernsteinsäure ist die Monobromverbindung schwer zu erhalten, da sich bei der Behandlung der wässrigen Lösung mit Brom vornehmlich Dibrombernsteinsäure bildet. — Mit Jod im zugeschmolzenen Rohre auf 120° erhitzt, erhält man ein krystallinisches, in Wasser schwer lösliches, schwach gelblich gefärbtes Pulver, welches wahrscheinlich Monojodisobernsteinsäure ist.

Soweit die bis jetzt gemachten Erfahrungen reichen, unterscheidet sich die Isobernsteinsäure also von der gewöhnlichen Bernsteinsäure durch Folgendes: ist in Wasser und Aether leichter löslich, ihre Alkalisalze geben mit Eisenchlorid keinen Niederschlag und sie schmilzt bei 130° (?), während die gewöhnliche Bernsteinsäure bei 180° schmilzt (Wichelhaus); ferner fängt sie schon von 100° an zu sublimiren, die gewöhnliche erst bei 140°; sie giebt bei der trocknen Destillation Propionsäure und Kohlensäure, die gewöhnliche B. Anhydrid und Wasser; sie bildet leicht Monosubstitutionsproducte und ihre Salze haben einen von denen der gewöhnlichen Säure abweichenden Wassergehalt.

Die Isobernsteinsäure und ihre Gruppen, als deren Anfangsglied die Malonsäure zu betrachten ist, können als die den einbasischen fetten Säuren zugehörigen *zweibasischen fetten Säuren* angesehen werden, aus denen man vielleicht durch Substituirung von Cyan für ein Wasserstoffatom und Behandlung mit Kalilauge zu einer entsprechenden Gruppe dreibasischer Säuren gelangen könnte. Man hätte dann:

einbasische fette Säuren:	zweibasische fette Säuren:	dreibasische fette Säuren:
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}C.COOH$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}C\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$	$H.C\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right.$
Essigsäure	Malonsäure	unbekannt
$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C.COOH$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}C\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$	$CH_3.C\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right.$
Propionsäure	Isobernsteinsäure	unbekannt

Kolbe hält die Isobernsteinsäure für *Carboxylpropionsäure:*

$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C.[CO]OH$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\HO\end{matrix}\right\}C[CO]OH$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\COOH\end{matrix}\right\}C[CO]OH$
Propionsäure	Milchsäure (Oxypropionsäure).	Isobernsteinsäure (Carboxylpropionsäure)

d. h. für eine Propionsäure, in welcher an Stelle desjenigen Wasserstoffs, der in der Milchsäure durch ein Hydroxyl substituirt ist, das einwerthige Carboxylradical getreten ist. Hiernach wäre die Isobernsteinsäure in Wirklichkeit eine einbasische Säure. Dass darin zwei Wasserstoffatome, wie es scheint, mit gleicher Leichtigkeit durch Metalle vertretbar sind, ist hier viel weniger auffallend, als bei der Milchsäure, da in der Carboxylpropionsäure der Wasserstoff des dem Radical angehörenden Carboxyls, in der Milchsäure der des gleich fungirenden Hydroxyls zu substituiren ist. (*J. pr. Chem.* [*2*], *I. 19.*)

Ueber den Staub in der Luft,

von

JOHN TYNDALL.

Bei Versuchen, die der Vf. über die Zersetzung von Dämpfen durch das Licht angestellt, wurde es nothwendig, die in den Dämpfen schwebenden Staubtheilchen zu entfernen. Es war wesentlich, dass der Raum, welcher die Dämpfe aufnahm, keine sichtbaren Dinge enthalte, dass keine Substanz, die das Licht in irgend merkbarem Grade zerstreuen könnte, während des Experiments in dem Versuchsrohre gefunden wurde, durch welches der Lichtstrahl hindurchfiel. Lange Zeit jedoch störte den Vf. der flüchtige Staub, welcher im diffusen Tageslichte zwar unsichtbar bleibt, aber durch einen stark concentrirten Lichtstrahl sogleich verrathen wird. Es war unmöglich, denselben dadurch zu entfernen, dass man die Luft durch Flüssigkeiten leitete. Es wurden vor das Versuchsrohr zwei Röhren gesetzt, von denen die eine Fragmente von Glasstücken enthielt, die mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet waren, in der anderen befanden sich Marmorstücke mit starker Kalilösung benetzt. Der Staub ging durch beide Röhren hindurch. Die Luft enthielt noch eine beträchtliche Menge mechanisch suspendirter Materie, welche sichtbar wurde, sobald ein Lichtstrahl passirte. Dasselbe geschah auch, wenn die eingeschlossene Luft vorher durch flüssige Säure u. Kalilösung in Blasenform durchgetrieben worden war. Als bei einem dieser Versuche wiederholt Luftströme durch Kalilauge und Schwefelsäure in das ausgepumpte Versuchsrohr hineingelassen wurden, war dieses vor der Operation optisch leer: es enthielt nichts was im Stande war, das Licht zu zerstreuen; nachdem indess die Luft eingedrungen war, wurde die konische Form des Strahlenbüschels von der elektrischen Lampe jedesmal deutlich.

Nachdem der Vf. auf verschiedene Weise vergeblich versucht hatte, die in der Luft schwebende Materie aufzusaugen, liess er jene einmal versuchsweise durch die Flamme einer Spirituslampe streichen. Die Theilchen wurden nicht mehr gesehen: *sie waren in der Flamme verbrannt und mussten daher organische Materie sein.* Strömt die Luft zu schnell durch die Flamme, so fand sich eine zarte blaue Wolke im Versuchsrohre, welche der Rauch der organischen Partikel war. Ganz gegen die Erwartung fand der Vf. also, dass die Sonnenstäubchen nicht anorganischer Natur und nicht unverbrennlich seien. Dies wurde noch auf verschiedene andere Weise dargethan. Vf. füllte ein Platinrohr mit einer Rolle von feinem Platindrahtgeflecht aus und leitete die Luft hindurch. Das Rohr wurde abwechselnd kalt gelassen und rothglühend gemacht. Im ersteren Falle war der Raum in der Versuchsröhre mit Stäubchen gefüllt, im letzteren optisch leer: die Stäubchen waren also in der Platinröhre völlig verbrannt und liessen keine Spuren zurück. Die Spectralanalyse zeigt indess, dass sonst auch Natron in der Luft schwebt. Vf. glaubt nun, dass diese organischen Partikel die Träger des Natrons sind und dass, wenn sie verbrannt sind, die Natronpartikel niederfallen und verschwinden. Wenn die Strömung der Luft zu schnell ist, so dass die Verbrennung der organischen Materie nicht vollkommen ist, so erscheint an der Stelle der optischen Leere eine zarte blaue Wolke, deren optischer Charakter ganz und gar von dem des Staubes verschieden ist.

In dem Focus eines grossen Hohlspiegels konnte die Luft nicht von den organischen Partikelchen befreit werden. Dieselben sind ohne Zweifel theilweise für strahlende Wärme transparent, und insofern auch durch solche nicht verbrennbar. Ihre schnelle Bewegung durch den Focus begünstigt ausserdem ihr Entschlüpfen; sie bleiben nicht lange genug darin um zerstört

zu werden. Dagegen ergaben andere Versuche, dass durch die Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe die organischen Staubtheilchen vollkommen zerstört werden, so dass die von der Lampe aufsteigende Luft frei von denselben ist. In einen Lichtstrahl, der die Stäubchen des Laboratoriums mächtig erhellte, wurde eine angezündete Spirituslampe gestellt. In der Flamme und rund um deren Rand wurden schwarze Streifen sichtbar, die einem sehr dunkeln, russigen Rauche glichen; wurde die Flamme unter den Lichtstrahl gebracht, so strömten diese dunkeln Massen nach oben; zeitweise waren sie schwärzer als der russigste Rauch aus dem Schornsteine eines Dampfers, und sie glichen Rauchwolken so vollkommen, dass der geübteste Beobachter schliessen musste, die anscheinend reine Flamme einer Alkoholflamme verlange nur einen hinreichend intensiven Lichtstrahl, um ihre Wolken von frei gewordenen Kohlenpartikelchen sichtbar zu machen. Allein dennoch sind diese schwarzen Massen kein Rauch; denn als man ein rothglühendes Eisen unter den Lichtstrahl hielt, erhoben sich die schwarzen Knäuel ebenso wie über der Lampe. Das Gleiche fand statt bei Anwendung einer Wasserstoffflamme. Ja hier zeigten sich die dunklen Wolken noch in viel reichlicherem Maasse. Es folgt hieraus, dass die Dunkelheit einzig und allein durch die Abwesenheit solcher Materien bedingt ist, welche im Stande sind, das Licht eines Lichtstrahles auf seinem Wege zu zerstreuen: es ist die Dunkelheit des Sternraumes. Wurde die Flamme unter den Lichtstrahl gehalten, so wurde die schwebende Materie zerstört und die Luft, von dieser befreit, stieg in den Lichtstrahl hinauf, trieb die erleuchteten Partikelchen weg und setzte an die Stelle ihres Lichtes die Dunkelheit, welche ihrer eignen vollkommenen Transparenz eigen ist. Nichts konnte überzeugender die Unsichtbarkeit des Agens, welches alle Dinge sichtbar macht, darthun. Der Lichtstrahl durchkreuzte ungesehen die dunkle Lücke, welche durch die transparente Luft gebildet wird, während zu beiden Seiten dieser Lücke die dicht vertheilten Stäubchen unter der stärkeren Beleuchtung gleich einer leuchtenden Masse glänzen.

Es ist indess nicht einmal nöthig, die Partikel zu verbrennen, um einen dunkeln Strom zu erzeugen; vielmehr genügt schon die Wärme des siedenden Wassers, um unter Umständen einen Luftstrom zu erhalten, der von dem elektrischen Lichte nicht beleuchtet wird. Vf. beobachtete dies zuerst, als er eine rothglühende Kupferkugel unter den Lichtstrahl stellte und sie da so lange liess, bis ihre Temperatur unter die des kochenden Wassers gefallen war. Die dunkeln Ströme, obwohl viel schwächer, werden auch hierbei erzeugt. Ferner wurde ein Platindraht quer durch den Lichtstrahl geführt u. die beiden Enden desselben mit den Polen einer galvanischen Kette in Verbindung gebracht. Durch einen schwach beginnenden Strom wurde die Temperatur des Drahtes allmälig erhöht; ehe sie jedoch den Glühpunkt erreichte, erhob sich ein bandförmiger Luftstrom vom Draht, welcher an den Kanten dunkler und schärfer als eine der schwärzesten Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum erschien. Rechts und links von diesem dunklen, senkrechten Bande stieg die schwebende Materie aufwärts, den nicht leuchtenden Luftstrom scharf begrenzend. Dies erklärt sich einfach dadurch, dass der heisse Körper die berührende Luft verdünnt, die schwereren Stäubchen aber nicht auf gleiche Weise erleichtert; in Folge dessen steigt ein Strom reiner Luft auf, treibt die in dem Strahle schwebenden Stäubchen vor sich her, drängt sie nach rechts und links und bildet zwischen beiden eine unsichtbare Scheidewand. — Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure, so dargestellt, dass sie keine schwebenden Theilchen enthalten, bringen Dunkelheit hervor, wenn sie in den Lichtstrahl hineingegossen oder geblasen werden. Leuchtgas thut dasselbe. Eine gewöhnliche Glocke von Glas, die man mit der Mündung nach unten hält, lässt den Weg des Lichtstrahles, welcher durch sie hindurch geht, sichtbar erscheinen; sobald Leuchtgas oder Wasserstoffgas durch eine aufwärts gerichtete Röhre bis zur oberen Wand der Glocke hinein geleitet wird, und das Gas allmälig die letztere von oben herab anfüllt, hört der Lichtstrahl plötzlich in dem Moment auf zu leuchten, wenn das Gas seine Bahn erreicht hat. Hebt man die Glasglocke so weit, dass die Grenze zwischen Gas und atmosphärischer Luft über den Lichtstrahl zu liegen kommt, so sieht man ihn wieder leuchten. Ist die Glocke ganz gefüllt und man kehrt sie um, so sieht man das Gas wie einen schwarzen Rauch zwischen den leuchtenden Stäubchen nach oben dringen.

Die Luft der Londoner Wohnzimmer ist mit diesem organischen Staube überfüllt; doch ist die Landluft keineswegs frei von der Verunreinigung damit. Wenn auch das gewöhnliche Tageslicht ihm gestattet sich zu verbergen, so lässt doch ein hinreichend starker Lichtstrahl die Atmosphäre, in welcher der Staub schwebt, eher wie einen halbfesten als wie einen gasförmigen Körper erscheinen. Niemand würde sich zu Anfange ohne Widerwillen mit seinem Munde neben die erleuchtete Bahn des elektrischen Lichtstrahles stellen und den darin entschleierten Schmutz einathmen. Gleichwohl schlürfen wir jede Stunde und jede Minute unseres Lebens solchen Schmutz in unsere Lungen ein.

Der Vf. erinnert bei dieser Gelegenheit an die verschiedenen Untersuchungen und Entdeckungen über den Einfluss der in der Luft schwebenden organischen

Materie behufs Erklärung der Gährungserscheinungen sowie der epidemischen Krankheiten. Er zeigt durch verschiedene Beispiele, dass an die Gegenwart organischer Keime in der Luft die Existenz gewisser Krankheiten geknüpft ist und hebt den nachtheiligen Einfluss dieses organischen Staubes auf die Gesundheit hervor. Bei der Respiration nämlich bleibt der letztere zum grössten Theile, wenn nicht ganz in unseren Athmungsorganen zurück. Um dies zu zeigen, füllte der Vf. seine Lungen mit gewöhnlicher Luft und athmete dieselbe durch eine Glasröhre in einen elektrischen Strahl aus. Der condensirte Wasserdampf des Athems zeigt sich durch die Bildung einer zarten, weissen Wolke. Vermeidet man dies, indem man den Athem trocknet, ehe er in den Strahl eintritt, oder indem man die Glasröhre erwärmt, so ist der leuchtende Weg des Strahles für eine Zeit lang ununterbrochen. Der Athem theilt den schwebenden Theilchen eine transversale Bewegung mit, der Staub der zuerst ausgeathmeten nicht völlig davon befreiten Luft ersetzt sie jedoch wieder. Bald erscheint nun eine dunkle Scheibe auf dem Strahle, deren Dunkelheit wächst, bis gegen das Ende der Exspiration der Lichtstrahl gleichsam von einem ganz schwarzen Loche durchbohrt wird, indem keine Stäubchen mehr gesehen werden. Die Luft hat in der That ihren Schmutz so gründlich in den Luftwegen und in der Lunge abgelagert, dass der letzte Theil der ausgeathmeten Luft von Stäubchen frei ist. Wenn man die Lungen so vollkommen als möglich leert und eine Handvoll Watte auf Mund und Nasenlöcher legt, bevor man einathmet, so wird durch die ausgeathmete Luft der Lichtstrahl *gleich von Anfang an* von einer schwarzen Oeffnung durchbohrt, wodurch die filtrirende Wirkung der Baumwolle dargethan wird.

Der Vf. erblickt hierin die wissenschaftliche Begründung einer von den Aerzten schon seit langer Zeit instinctiv geübten Praxis, um in einer ansteckenden Atmosphäre durch Vorhaltung eines Taschentuches vor der Ansteckung bewahrt zu bleiben. Er empfiehlt Respiratoren aus Baumwolle zur Fernhaltung von Krankheitstheilen in Fällen, wo eine Isolirung von den mit ansteckenden Krankheiten behafteten Patienten unmöglich ist.

Diese Untersuchungen bieten zwar insofern nichts thatsächlich Neues, als die Gegenwart organischer Keime in der Luft früher schon vielfach auf andere Weise dargethan worden ist; so namentlich neuerlich durch Pasteur bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Gährung. Noch nie ist indess bisher in so anschaulicher Weise sowohl das Vorhandensein als auch die Beseitigung der organischen Stäubchen den Blicken dargelegt worden. Die Mittheilungen Tyndall's haben in England einige Reclamationen veranlasst; unter Anderem erwähnt Angus Smith, dass, nachdem er längere Zeit eine grosse Menge Luft durch Wasser geleitet, in dem Wasser zahllose organische Keime beobachtet werden konnten. Dancer, welcher dieses Wasser mikroskopisch untersuchte, schätzte die Zahl der in einem einzigen Tropfen enthaltenen Keime auf mindestens 250000. Dies brachte Smith auf die Vermuthung, dass der Regen eine ähnlich absorbirende Wirkung auf den in der Atmosphäre schwebenden organischen Staub ausüben müsse. Er fand in der That bei Regengüssen, welche in verschiedenen Gegenden gefallen waren, sehr grosse Differenzen in Bezug auf die Menge der darin enthaltenen organischen Substanzen. Der Regen wäscht also die Luft, und diese Thatsache ist von nicht geringer hygieinischer Bedeutung. Nichtsdestoweniger ist, wie Smith bemerkt, selbst vollkommen gesunde Luft niemals frei von organischer Substanz. Unter sehr vielen Umständen bewegen sich die Menschen ungefährdet in Luft, die überreich mit organischen Stoffen beladen ist; so z. B. bei den Operationen des Gerbens, in Ställen etc. Man darf daher nicht fürchten, dass im Allgemeinen die Gegenwart organischer Substanz an sich von nachtheiligem Einflusse auf die Gesundheit ist; es kommt vielmehr durchaus auf die Natur derselben, und nicht auf das blosse Vorhandensein derselben an. Deshalb ist eine genaue Untersuchung des in der Luft suspendirten organischen Staubes von hohem Interesse. (*The Nature. 1870. Nr. 13; Arch. sc. phys. nat. XXXVII. 229.*)

Ueber Schwefelcyanverbindungen,

von

Dr. L. Glutz.

Schwefelcyanäthyl zerfällt mit Jodphosphor und Wasser in Aethylmercaptan, Carbonylsulphäthyl, $CO(SC_2H_5)_2$, Kohlensäure und Jodammonium, ausserdem krystallisirt aus den letzten Mutterlaugen eine Verbindung in langen seideglänzenden Nadeln, die schon beim Erhitzen unter Wasser schmelzen und sich ziemlich rasch zersetzen, wobei der Geruch von Schwefeläthyl bemerkbar wird. Löst man die Krystalle in Weingeist und versetzt die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, so scheiden sich an einem kühlen Orte die Krystalle in der oben beschriebenen Form oft in mehr als zolllangen Nadeln aus und lassen sich im trockenen Zustande unverändert aufbewahren. Dieser Verbindung kommt wahrscheinlich die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}CJ$ zu, doch konnte die Analyse hierfür keine sichere Bestätigung liefern (gef. 70,3, ber. 66,8 J).

Rhodanäthylsulphinjodür, $C_2H_4SCN(HH)\}SJ$, erhält man durch Einwirkung von Jodphosphor auf Schwefelcyanäthylen. Diese letztere zuerst von Buff dargestellte Verbindung erhält man in beliebiger Menge durch Kochen der weingeistigen Lösung von Rhodankalium und Aethylenbromid in den entsprechenden Gewichtsverhältnissen am Rückflusskühler. Rhodanäthylsulphinjodür wird aus ihr folgendermassen gewonnen. Ein etwa $1\frac{1}{2}$ Liter fassender starkwandiger Kolben ist mit einem Stopfen verschlossen, der in seiner einen Durchbohrung das Ende des Rückflusskühlers, in der anderen ein kurzes Glasrohr hat. Letzteres ist mittels eines Kautschukschlauches mit einem kurzen Glasrohre verbunden, welches in einer Durchbohrung des Korkes eines zweiten kleineren Kolbens steht, während die andere Durchbohrung des letzteren ein bis zum Boden reichendes Glasrohr führt, das aussen mit einem langen Kautschukschlauche verbunden ist. Der Kautschukschlauch, welcher die beiden Kolben mit einander verbindet, ist mit einem Quetschhahne versehen. Der grössere Kolben wird mit 100 Gr. PJ_3 und 30 Gr. trockenem Schwefelcyanäthylen beschickt und dann in der angegebenen Weise verschlossen. Im kleineren Kolben bringt man etwa 100 Gr. Wasser zum Sieden, kehrt denselben dann so um, dass er sich senkrecht oberhalb des grösseren Kolbens befindet, öffnet den Quetschhahn und treibt durch Blasen am Kautschukhahn das Wasser schnell in den anderen Kolben über. Die Reaction ist so heftig, dass die Hälfte der Flüssigkeit in den Kühler hinaufgeschleudert wird, sie mässigt sich aber schnell. Durch Erwärmung erhält man dann die Flüssigkeit 15—30 Minuten lang im Kochen. Beim langsamen Erkalten scheidet sich das Umwandlungsproduct in zackigen, langgestreckten Krystallaggregaten ab und kann auch weiter aus der Mutterlauge durch Eindampfen erhalten werden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewann man es in einem für die Analyse geeigneten Zustande (gef. 14,66 C u. 2,52 H; 14,56 C u. 2,53 H; 25,89 S, 6,08 N, 51,58 J; ber. 14,57 C, 2,43 H, 25,91 S, 5,67 N, 51,52 J). Die Nebenproducte der Entwickelung sind Kohlensäure und Jodammonium; die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4SCN)\\CN\end{matrix}\right\}S + 2HJ + 2H_2O = \left.\begin{matrix}(C_2H_4SCN)\\H_2\end{matrix}\right\}SJ + CO_2 + NH_4J.$$

Die neue Verbindung löst sich leicht in Wasser und Alkohol und scheidet sich daraus in schönen grossen Krystallen wieder ab; kaum löslich ist sie in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Wird sie mit concentrirtem Ammoniak in der Kälte zusammengebraeht, so löst sie sich beim Umrühren rasch auf und zugleich beginnen lange glänzende Nadeln wieder heraus zu krystallisiren, wenn die Temperatur der Lösung niedrig genug ist. Da auf Zusatz von Säuren das ursprüngliche Jodür wieder erscheint, so ist der neue Körper wohl ein einfaches Additionsproduct von der Formel $(C_2H_4SCN)(NH_4)H\}SJ$. — Das Rhodanäthylsulphür lässt sich bis 100° erwärmen, ohne Zersetzung zu erleiden, später schmilzt es und zersetzt sich unter Abgabe von Jod und stark riechenden schwefelhaltigen Producten.

Rhodanäthylsulphinchlorür, $(C_2HSCN)SH_2Cl$, erhält man durch Behandeln von Schwefelcyanäthylen mit Zinn und Salzsäure und Zersetzung der entstandenen Zinndoppelverbindung durch Schwefelwasserstoff. Man erhitzt die Mischung von Schwefelcyan-

äthylen und Zinn mit concentrirter Salzsäure eine Stunde lang, worauf aus der abgegossenen klaren Lösung ein schwer lösliches Zinndoppelsalz, $[(C_2H_4SCN)SH_2Cl]_2 + SnCl_2$, in dünnen glänzenden Prismen auskrystallisirt. Dieses wird einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, nachher mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, worauf es zur Krystallmasse gesteht. Die reine Verbindung erhält man durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in perlmutterglänzenden Schüppchen. Sie giebt eine Platindoppelverbindung: $[(C_2H_4SCN)SH_2Cl]_2 + PtCl_4$ (gef. 29,71, ber. 30,14 Pt), welche aus ihrer mit Salzsäure und Salpetersäure angesäuerten Lösung in rundlichen vielseitigen, abgeplatteten, hochrothen Körnern, aus der wässrigen Lösung in spiessigen, durcheinander gewirkten Blättchen krystallisirt.

Aus den Rhodanäthylensulphin-Chlorür wurden folgende Derivate gewonnen: *Salpetersaures Rhodanäthylsulphinoxyd*, $(C_2H_4SCN)SH_2ONO_2 + {}^1/_2 H_2O$, entsteht beim Zusammenbringen der wässrigen Lösung des vorigen mit salpetersaurem Silberoxyde (gef. 18,24 C, 3,84 H; ber. 18,84 C, 3,66 H); grosse zu Tafeln ausgebildete Krystalle. — *Schwefelsaures Rhodanäthylsulphinoxyd* entsteht ähnlich wie das vorige mit schwefelsaurem Silberoxyde; leicht zerfliessliche Krystalle. — *Rhodanäthylsulpinrhodanür*, $(C_2H_4SCN)SH_2SCN$, entsteht aus Rhodankalium und Rhodanäthylsulphinchlorür oder -jodür (gef. 26,86 C u. 3,56 H; 27,10 C u. 3,60 H; ber. 26,96 C u. 3,36 H); krystallisirt in dicht an einander gelagerten dünnen Lamellen. — *Freies Rhodanäthylsulphinoxydhydrat*, $(C_2H_4SCN)SH_2OH$, konnte weder durch Behandlung des Jodürs und Chlorürs mit frisch bereitetem Silberoxyde, noch mit frisch gefälltem Bleioxydhydrate erhalten werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die beiden direct an den Schwefel gebundenen Wasserstoffatome oxydirenden Einflüssen sehr leicht unterliegen und die freie Basis somit eine sehr unbeständige Verbindung sein wird.

Auffallend ist, dass nascirender Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) die noch unveränderte Rhodangruppe (SCN) in keiner der beschriebenen Verbindungen angreift. Es gelingt auch nicht, durch weitere Behandlung des Rhodanäthylsulphinjodürs mit starker Jodwasserstoffsäure in geschlossenen Röhren bei höherer Temperatur die zweite Rhodangruppe SCN in SH_2J überzuführen. Mehrere dahin zielende Versuche haben eine weiter gehende Zersetzung des Ganzen herbeigeführt. Man ist somit zu der Ansicht berechtigt, den beiden Rhodanen des Schwefelcyanäthylens ungleiche Functionen und vielleicht verschiedene Stellung zuzuschreiben. Die Entstehungsweise und die Eigenschaften der beschriebenen Derivate des Schwefelcyanäthylens lassen dasselbe als ein Schwefelcyanäthyl auffassen, worin ein Wasserstoff durch Rhodan (SCN) ersetzt ist, als ein Rhodanäthylschwefelcyanür:

$$\left.\begin{matrix}(CH_2SCN)' \\ H_2\end{matrix}\right\} CSCN$$

und der genaue chemische Ausdruck seiner Derivate, als deren Repräsentant hier das Jod figuriren mag, wäre demnach durch folgende Formel gegeben:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CH_2SCN)' \\ H_2\end{matrix}\right\} C \\ H_2\end{matrix}\right\} \overset{IV}{S}J.$$

Die beschriebenen Verbindungen gehören einer Körperclasse an, die mit der Entdeckung des Triäthylsulphinjodürs ihren ersten Repräsentanten erhalten hat, und sie verdienen deswegen besonderes Interesse, weil wir mit ihnen zum erstenmal Sulphinverbindungen kennen lernen, worin zwei Affinitäten des vierwerthigen Schwefels durch Wasserstoff direct befriedigt sind.

Die oben ausgesprochene Ansicht über die chemische Constitution des Schwefelcyanäthylens veranlasste den Vf., die Umwandlungen, welche dasselbe mit saurem schwefligsauren Natron erfährt, etwas eingehender zu untersuchen. Er glaubte, dass, die Umsetzung der beiden Substanzen im Sinne der Gleichung I oder II erfolgen würde:

$$\text{I. } (C_2H_4SCN)'SCN + HSO_2ONa = HSCN + (C_2H_4SCN)'SO_2ONa$$

oder

$$\text{II. } (C_2H_4SCN)'SCN + HSO_2ONa = HCN + [(C_2H_4SCN)'S]'SO_3Na.$$

Rhodanwasserstoffsäure und Blausäure liessen sich während der Einwirkung und nach derselben (Eisenchloridreaction und Geruch) leicht nachweisen, die Hauptproducte aber gehören einem anderen Processe an. (Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Krystallform des trithionsauren und selentrithionsauren Kali's nach B. Rathke. Letzteres Salz, $K_2SeS_2O_6$, krystallisirt im monoklinischen Systeme; die Krystalle sind stets in der Richtung der Orthodiagonale stark ausgedehnt, so dass sie wie vierseitige Prismen erscheinen. — Das trithionsaure Kali, $K_2S_3O_6$, ist von de la Provastaye gemessen, welcher die Krystalle als rhombische beschreibt; sie gehören indess ebenfalls dem monoklinischen Systeme an und sind wie die vorigen nach der Orthodiagonale säulenartig ausgebildet. *(J. pr. Chem.* [2] *I. 33.)*

Trennung des Zinns von Arsen, Antimon und Molybdän; von Frank Wigglesworth Clarke. Die von dem Vf. vorgeschlagene Methode gründet sich darauf, dass die Sulphide des Zinns von Oxalsäure zersetzt, resp. gelöst werden, während die Sulphide der anderen Metalle darin unveränderlich sind (vergl. *C.-Bl. 1870. 164).* Wenn nur Arsen und Antimon neben Zinn vorhanden sind, so verfährt man folgendermassen: Die in gewöhnlicher Weise dargestellte Lösung der drei Metalle wird mit so viel Oxalsäure versetzt, dass deren Menge etwa das Zweifache von der des Zinns beträgt, wobei die Lösung so concentrirt zu halten ist, dass die Oxalsäure in der Kälte auskrystallisirt. Darauf wird zum Sieden erhitzt und Schwefelwasserstoff etwa 20 Minuten lang eingeleitet. Zuerst entsteht kein Niederschlag, aber sobald die Flüssigkeit mit Gas gesättigt ist, beginnen die Sulphide des Arsens und Antimons zu fallen und sind in kurzer Zeit vollkommen niedergeschlagen; dann lässt man das Ganze etwa 1/2 Stunde lang an einem warmen Orte stehen und filtrirt. Der Niederschlag enthält das Arsen und Antimon so vollständig, dass im Filtrate von beiden keine Spur nachzuweisen ist. Das Arsensulphid ist ebenfalls völlig frei von Zinn, das Antimonsulphid dagegen hält mitunter geringe Spuren von Zinn zurück. In den meisten Fällen kann dies vernachlässigt werden; wenn aber absolute Genauigkeit verlangt wird, so löst man das Antimonsulphid nochmals in Schwefelammonium, zersetzt die Lösung mit einem Ueberschusse von Oxalsäure, kocht mit ziemlich starkem Schwefelwasserstoffwasser, filtrirt und fügt das Filtrat neben der vorher erhaltenen Zinnlösung hinzu. — Um Zinn von Molybdän zu trennen, setzt man zu der Lösung beider überschüssiges Schwefelalkali, zersetzt die entstandenen Sulphosalze durch verdünnte Salzsäure und lässt das Ganze an einem warmen Orte über Nacht stehen. Der Niederschlag der Sulphide lässt sich leicht mit einer verdünnten Mischung von Salzsäure u. Chlorammonium auswaschen; das Zinnsulphid wird durch etwa einstündiges Kochen mit Oxalsäurelösung in den oben angegebenen Verhältnissen vollständig ausgezogen; hierbei ist es gut, der Lösung während des Kochens ein wenig verdünnte Salzsäure hinzuzusetzen. — Wenn auch Antimon in der Lösung vorhanden war, so ist es nöthig, vor dem Kochen etwa das gleiche Volumen von starkem Schwefelwasserstoffwasser hinzuzufügen, um eine geringe Menge dabei aufgelöstes Antimon wieder niederzuschlagen. Das Filtrat ist frei von Molybdän und das niedergeschlagene Molybdänoxyd absolut frei von Zinn.

Um das Zinn aus der auf diese Weise erhaltenen Lösung abzuscheiden und zu bestimmen, wird dieselbe mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit so viel Schwefelammonium versetzt, dass der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder löst, dann mit einem Ueberschusse von Essigsäure vermischt und das Ganze einige Stunden an einem warmen Orte ruhig stehen gelassen. Der Niederschlag, welcher zuerst weiss bis blass-gelb erscheint, färbt sich bald und besteht, wie es scheint, aus einer Mischung von Zinnoxyd und Zinnsulphid. Er wird mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak gewaschen und nach der Verbrennung als SnO_2 gewogen. Schwefelarsen und Schwefelantimon werden nach bekannten Methoden, am Besten nach der Bunsen'schen, durch schweflige Säure getrennt. *(Sill. Journ.* [2] *XLIX. 48.)*

Technische Notizen.

Zur Geschichte des künstlichen Alizarins theilt Bolley einige Erfahrungen aus dem Briefe eines auf diesem Gebiete sehr gewandten Industriellen in Unteritalien mit. Derselbe ist der Ansicht, dass die Pastenform vor der Hand noch beibehalten werden soll, da sich solches Alizarin besser u. schneller fixiren lasse. Das Gessert'sche u. das Meister-Lucius'sche Alizarin (en pâte) sollen die 10—12fache Färbekraft des in Italien dargestellten Garanzins haben. Diese beiden Präparate verhalten sich verschieden. Das Elberfelder ist in dem Farbentone dem Garanzin schon ähnlicher, darum eignet es sich für Druckartikel besser als höchstes Präparat, welches, unavivirt, ein zu braunes Roth liefert. Auf Türkischroth geben beide (en pâte) ausgezeichnet brillante, aber etwas in's Gelb ziehende Farben. Auch da steht das Elberfelder Alizarin den Garanzinfarben näher im Ton; aber das höchste Product hat intensiv vollere Farben. Das Präparat der Elberfelder Fabrik wird in Italien zu 50 Thlr. das Pfd. angeboten, während das Garanzin auf 4 Fr. 80 Cent. zu stehen kommt. Die Vergleichung der Färbekraft ergiebt aber eine ziemlich ungünstige Ziffer für das künstliche Alizarin. Es kommt hinzu, dass die Preise des Krapps in nächster Zeit fallen werden. Freilich steht dasselbe für Anthracen in Aussicht; doch weit entfernt, die bisher erlangten Resultate für entmuthigend zu halten, sieht Bolley das Ziel langsam aber sicher näher kommen. *(Schweizer Pol. Ztg. 1870. 51.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 46. **Chemisches Central-Blatt.** 17. November 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

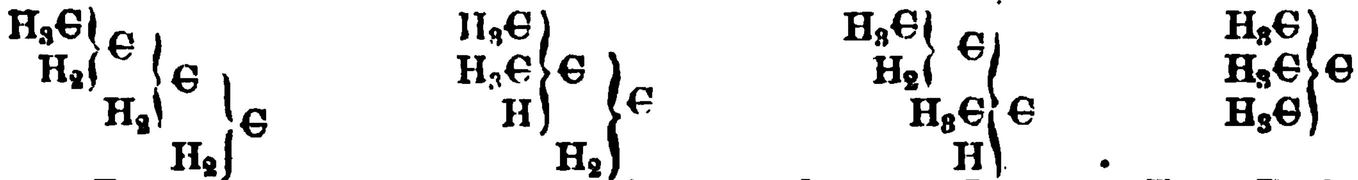
REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

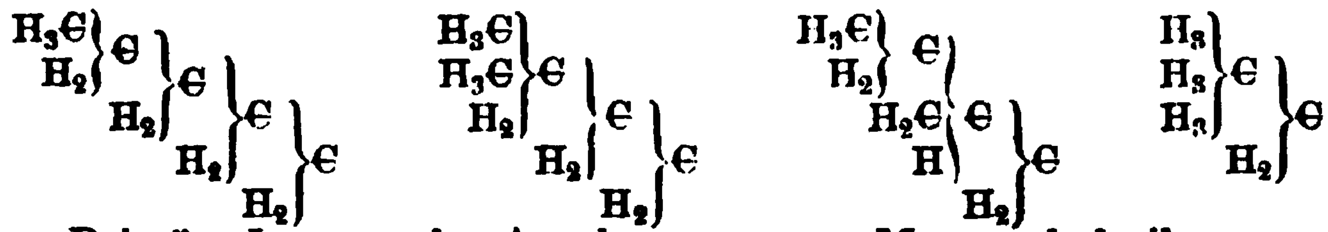
Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

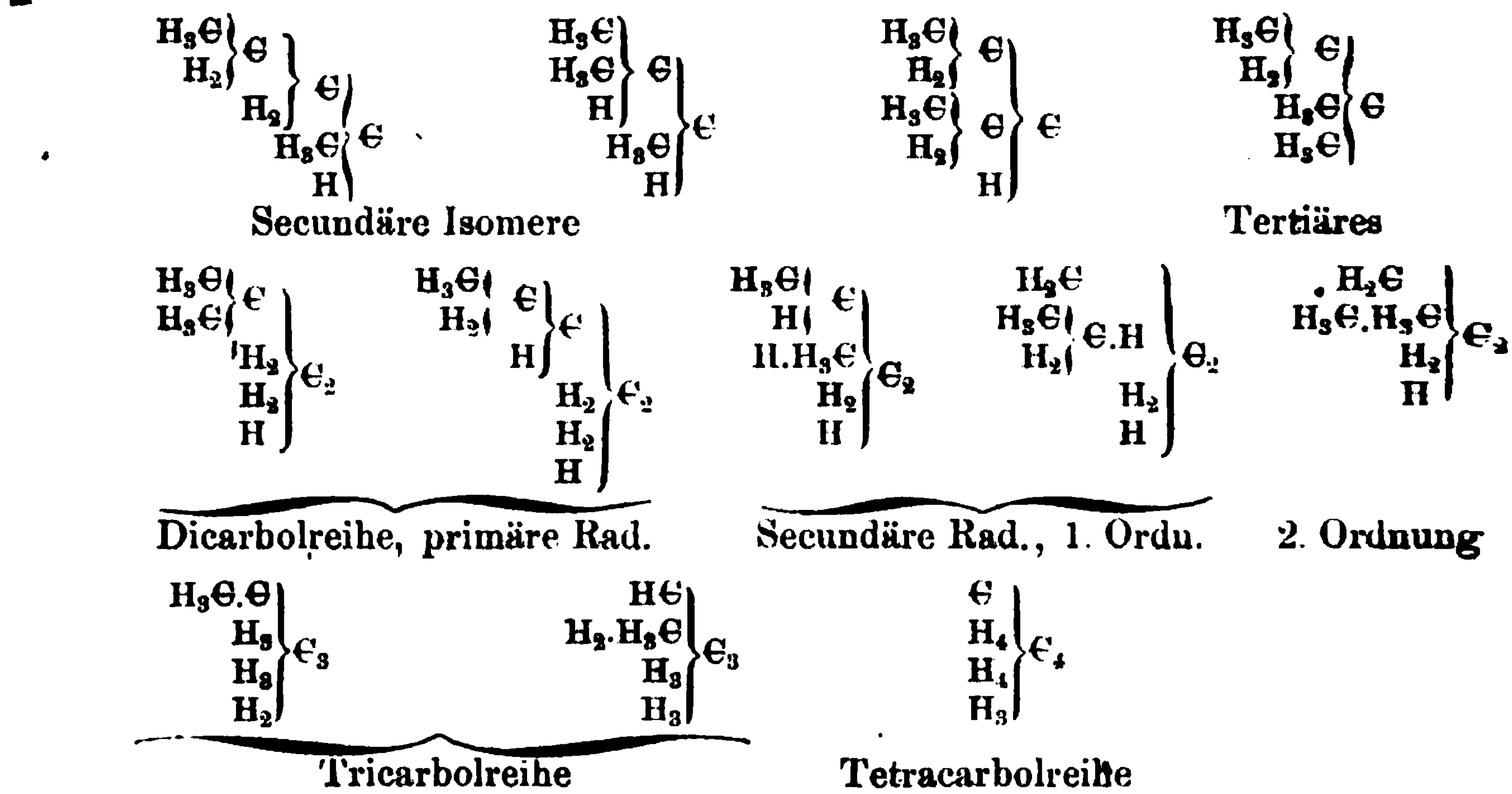
***W. Marshall Watts**, Zwei Spectren des glühenden Kohlenstoffes bei derselben Temperatur. *(Ch. News XXII. 172.)* — **G. Rose**, Ueber den Zusammenhang zwischen hemiëdrischer Krystallform und thermoelektrischem Verhalten beim Eisenkies und Kobaltglanz. *(Berl. Monatsber. 1870. 327.)* — **O. Loew** entwickelt auf Grund der Kolbe'schen Anschauung die *Zahl der Isomeren* in der fetten Reihe. Das Methyl, H_3C, und das Aethyl, $\left.\begin{matrix}H_3C\\H_2\end{matrix}\right\}C$, kommen nur einfach vor; vom Propyl dagegen giebt es zwei, der Monocarbolreihe angehörige Isomere, das wahre Homologe des Methyls, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_3C\\H_2\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}C$, und das Isopropyl, $\left.\begin{matrix}H_3C\\H_3C\\H\end{matrix}\right\}C$, vom Butyl, C_4H_9, vier (s. unten), vom Amyl, C_5H_9, acht isomere Monocarbolradicale, das Capryl weist 17 dergleichen Isomerien auf, das Septyl 39, das Oktyl 89, das Nonyl 221, das Decyl 619. Vom Capryl aufwärts giebt es für einen Körper C_xH_{2x-1} mehr als $2^{(x-2)}$ und weniger als $2^{(x-1)}$ isomere Monocarbolverbindungen, von der Stearinsäure, $C_{17}H_{35}.COOH$, z. B. mehr als $2^{15} = 131072$. Dass es solche Isomerien giebt, zeigt das Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, von dem noch eine grosse Anzahl Isomere (Citronenöl, Cubebenöl, Wachholderöl etc.) bestehen. Vom Aethylamin giebt es 2 Isomere (1 primäres und 1 secundäres), vom Propylamin 4 (2 prim., 1 sec., 1 tert.), vom Butylamin 8 (4 prim., 3 sec., 1 tert.), vom Amylamin 17 (8 prim., 6 sec., 3 tert.), vom Caprylamin 39 (17 prim., 15 sec., 7 tert.); von einer Basis $\left.\begin{matrix}C_xH_{(2x+1)}\\H_2\end{matrix}\right\}N$ giebt es mehr als $2^{(x-1)}$ und weniger als 2^x Isomere. Von den nicht gesättigten Kohlenwasserstoffen, den Oxy-, Amido- u. Nitroproducten giebt es eine ungeheure Anzahl.



Butyl — 2. primäres Rad. — Secund. Rad. — Tert. Rad.



Primäre Isomere des Amyls — Monocarbolreihe



(Ch. News XXII. 173.) — **Albert R. Leeds**, Tabelle der Atomgewichte, nach den Autoren. *(Ch. News XXII. 163.)* — **Bryant Godwin** schlägt vor, zur Controle der Analyse die in der Physik gebräuchliche *Methode der Wiederholung* anzuwenden. Bei der Bestimmung des Eisens mit übermangansaurem Kali z. B. soll man die Lösung mit reinem Zinkstaube kochen, die Lösung schnell durch ein Faltenfilter filtriren, schnell mit ausgekochtem Wasser nachwaschen und das in der Lösung befindliche Eisenoxydul nochmals titriren. *(Sill. J. [2] L. 249.)* — **Thomas M. Chatard** empfiehlt, um *gelatinöse Niederschläge* leichter auswaschen zu können, sie mit einem geringen Ueberschusse des Fällungsmittels unter Rühren einzudampfen, bis sie ein ganz trocknes Pulver bilden. Der Niederschlag vermindert dabei sein Volumen ausserordentlich und lässt sich leicht auswaschen. Vf. giebt Beispiele von Chromoxyd, Thonerde, Eisenoxyd und kohlensaurem Nickeloxydul: aus dem kohlensaurem Kobaltoxydul lässt sich das Alkali nicht vollständig auswaschen. *(Sill. J. [2] L. 247.)* — **F. Walz** beschreibt eine mit Dampf betriebene *Wasserluftpumpe*. *(Ch. News XXII. 63)*, die mit der von Draper *(C.-Bl. 1870. 377)* identisch ist. — **T. L. Phipson** benutzt seit 10 Jahren täglich *Aluminiumgewichte* von 0,5—0,0005 Grm. (von Collot Frères in Paris), von denen zwar die grösseren von 0,5, 0,2 und 0,1 Grm. etwas angelaufen sind, alle aber ihr Gewicht nicht verändert haben. Gewichte aus Messing u. Kupfer oxydiren sich sehr schnell in der Laboratoriumsluft. Ein Satz Gewichte aus Maillechort (eine Art Neusilber), seit 1856 zeitweilig in Gebrauch, hat sich nicht verändert. *(Ch. News XXII. 186)* **A. W. Hofmann**, Weitere Beobachtungen über den Methylaldehyd. *(Berl. Monatsber. 1870. 525; C.-Bl. 1870. 465.)* — **Weiss** und **Comp.** verbesserten die *Stearinsäurefabrication* insofern, als sie die aus den Stearinkuchen ausgepresste Oelsäure auf —5° abkühlen und die nun halbflüssige Masse centrifugen. *(Monit. sc. Nr. 330, 15. Sept. 1870; Ch. News XXII. 179.)* — **C. Bardy** und **Dusart** stellen die *aromatischen Basen* (für technische Zwecke) nach einer neuen Methode dar, indem sie die Verbindungen mehrbasischer Säuren mit den Phenolen auf gewisse Alkaloide unter Druck und hoher Temperatur einwirken lassen, wobei das Radical des Phenols in die Basis eintritt. So giebt phenolschwefelsaures Salz mit Anilin *Diphenylamin*: $C_{12}H_5O.SO_3SO_3MO + C_{12}H_7N = C_{24}H_{11}N.SO_3.HO + SO_3.MO$, mit Naphtylamin *Phenylnaphtylamin*, naphtalinschwefelsaures Salz mit Anilin *Naphtylanilin*. *(Monit. sc. Nr. 330, 15. Septbr. 1870; Ch. News XXII. 180.)* — **W. T. Wenzell**, Die schärfste Strychninprobe (übermangansaures Kali und Schwefelsäure. *(Amer. J. Pharm. [3] XVIII. 385.)*

W. Gossage giebt einen Bericht über die *Fortschritte in der Alkalifabrication* seit 1861. Die Alkali Act vom Jahre 1863 verfügte, dass bei der Fabrication von schwefelsaurem Natron nicht weniger als 95% der gebildeten Salzsäure absorbirt werden müsste; seitdem ist es nach dem vom Vf. *(C.-Bl. 1868. 1059)* angegebenen Verfahren gelungen, die Absorption bis über 99% zu bringen. Die condensirte Salzsäure wird meist zur Herstellung von Bleichkalk verarbeitet, nach welchem, seit man aus Stroh, Espartogras etc. Papier macht, die Nachfrage ausserordentlich gestiegen ist. Die Fabrication von Chlor hat durch Weldon *(C.-Bl. 1870. 76)*, der an Stelle des natürlichen Braunsteins ein künstliches Product setzte, eine wichtige Umgestaltung erfahren; Deacon sowie Hargreaves (s. u.) haben Methoden in Vorschlag gebracht, Chlor ohne Manganverbindungen zu fabriciren. Die Verarbeitung des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels ist von Mond *(C.-Bl. 1868. 1064;* vergl. auch Schaffner *C.-Bl. 1869. 491)* angebahnt worden, wenn auch noch ein sehr grosser Theil von Schwefel verloren bleibt. Henderson hat ein Verfahren angegeben, das Kupfer

aus den Röstrückständen zu gewinnen und PHILLIPS (s. u.) gewinnt jetzt nach einem von SANTLER angegebenen Verfahren auch das Silber und Gold aus diesen. Im Jahre 1861 wurde der Verbrauch von Kochsalz für die Sodafabrication in England auf 260,000 Tons jährlich geschätzt, 1869 auf 326,000 Tons. An Seife wurden 1852 in England wöchentlich 1600 Tons fabricirt, jetzt im Lancashire-District, welcher damals die Hälfte dieser Seife lieferte, noch einmal so viel. *(Ch. News XXII. 161.)* — **W. Weldon,** Fabrication von Chlor. *(Ch. News XXII. 145; C.-Bl. 1870. 76.)* — **Henry Deacon** beschreibt eine *neue Methode der Chlorfabrication.* Salzsäure und Sauerstoff zersetzen sich in hoher Temperatur gegenseitig zu Chlor und Wasser, vollkommener in Berührung mit porösen Substanzen, aber immerhin noch in unbeträchtlichem Grade. Durch die Gegenwart von Kupfersalzen aber wird diese Reaction *vollständig.* Vor Allem eignet sich dazu das schwefelsaure Kupfer, weil es bei der Reaction selbst unverändert bleibt. Auch die Bleisalze, mit Ausnahme des schwefelsauren, sind activ, ebenso, in noch höherer Temperatur, die Manganverbindungen; doch scheint bei diesen die nothwendige hohe Temperatur eine Zersetzung des Wassers durch Chlor herbeizuführen. Mit der Kupferlösung werden Ziegelstücke getränkt, und über diese in Röhren das erhitzte Gasgemisch geleitet. Am lebhaftesten ist die Reaction bei 370—400° C, geht aber auch noch bei 200° von Statten; bei 425° beginnt sich Kupferchlorid zu verflüchtigen. Die Reaction scheint in höherem Grade von der Temperatur des Gasgemisches als von der des Reagens abzuhängen. Die Vollständigkeit der Zersetzung hängt natürlich von der Geschwindigkeit des Gasstromes ab; Wasserdampf, Stickstoff, Kohlensäure, Schwefelsäuredampf üben keine störende Wirkung aus; in der That diente der Sauerstoff der Luft zu den meisten Versuchen. Im Kleinen kann man die Versuche mit einem Glasrohre, das mit senfkorngrossen Ziegelstücken gefüllt ist, im Verbrennungsofen vornehmen. Diese Methode soll zur Fabrication von Chlor für technische Zwecke eingerichtet werden. Die Geschwindigkeit des Gasstromes wird gemessen mit einem von HURTER modificirtem Anemometer von A. E. FLETCHER; zum Messen der Temperatur dient eine Modification des gewöhnlichen Pyrometers. Ein Hinderniss der Chlorkalkbereitung schien in der Beimischung des Stickstoffes zu liegen; allein es hat sich ergeben, dass sich der Kalk völlig mit Chlor sättigen lässt, wenn man die aus dem Apparate tretenden Gase zunächst über dünne Schichten fast gesättigten Kalkes streichen lässt, und das entweichende Gas über frischen Kalk. Die der Reaction entgehende Salzsäure wird durch Wasser weggenommen; die wässrige Säure absorbirt nur Spuren Chlor. Die Reaction selbst ist eine Wärmequelle, da 4 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Wasser und 2 Vol. Chlor geben; bei Anwendung von Luft werden 9 Vol. Gasgemisch zu 8 Vol. Product reducirt; bei der Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff werden nach FAVRE und SILBERMANN 34462 Wärmeeinheiten frei, bei der Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff nur 23783, so dass die bei der Reaction auftretende Wärme 10679 Wärmeeinheiten beträgt, welche vom Wasser und Stickstoff absorbirt werden; diese Wärmeentwickelung genügt, um die durch Strahlung verloren gehende Wärme zu ersetzen. Entwickelt man die Salzsäure aus dem gewöhnlichen Salzkuchenapparate, so mischt sich genug Luft bei, so dass man hierauf keine Aufmerksamkeit zu richten braucht. Eisen widersteht vollkommen der Einwirkung des Chlors im Entwickelungsapparate. Die Temperatur lässt sich mittels eines vor Verlust durch Strahlung geschützten Regulators aus Ziegelsteinen 24 Stunden lang mit Schwankungen von nur 8° C constant erhalten. Eine Schwierigkeit entsteht aber aus dem grossen Gasvolumen; bei einer Production von täglich 40 Tons schwefelsauren Natrons sind 1100000 Cubikfuss Gas zu bewältigen; die Schwierigkeit wird nicht zu gross sein, denn zur Fabrication der Schwefelsäure zu 40 Tons Glaubersalz werden in der Schwefelsäurekammer 3400000 Cubikfuss Gas verarbeitet. Eine zweite Schwierigkeit liegt in der Erhitzung der Gase; es ist vorgeschlagen worden, so zu verfahren, wie COWPER beim Erhitzen des Gebläsewindes, d. h. einen Ziegelbau durch Feuer erhitzen, das Feuer herausnehmen und die Gase durchstreichen zu lassen, während in der Zwischenzeit ein anderer Bau heiss gemacht wird; besser wäre vielleicht auch die Anwendung eiserner Röhren mit grosser Oberfläche. Endlich verflüchtigt sich mit der Salzsäure etwas Eisen, vielleicht Chlorverbindungen, die aber erst auf den Kupfersalzen niedergeschlagen werden; sie condensiren sich nicht durch Abkühlung, sondern durch Einwirkung des Chlors, u. wirken schädlich durch Verstopfung des vorderen Theiles des Rohres; erhitzt man diese Theile stärker, so verwandelt sich der Niederschlag in Eisenoxyd; diesem Uebelstande gedenkt Vf. dadurch abzuhelfen, dass er in die Unterseite des vorderen Theiles vom Reactionsrohre verticale (Drain-) Röhren anbringt, durch welche der pulverige Niederschlag herabfallen kann. Die Anwendung von bleiernen Zersetzungskammern statt eiserner und die Befolgung des Cowper'schen Erhitzungssystemes würde gleichfalls Abhülfe schaffen. Die Gase werden am besten durch Schornsteine aus dem Entwickelungsapparate gesogen. Die Farbe des Gases giebt ein gutes Merkmal für den Gehalt an Chlor ab. Um den Gehalt an Salzsäure zu untersuchen, treibt man durch eine kleine, in den Apparat eingefügte Luftpumpe von bekannter Capacität Gas in eine mit Lackmus gefärbte Normallauge; die Zahl der Pumpenzüge bis zur Rothfärbung bildet das Maass. *(Ch. News XXII. 157.)* — **James Hargreaves** beschreibt

ein Verfahren zur *Gewinnung der Phosphorsäure aus Eisenschlacken*, entweder in Form von Kalk- oder Magnesiasuperphosphat oder von dreibasischem Alkalisalze; in der Schlacke, welche bei der Verarbeitung des Roheisens in Stahl mit Salpeter abfällt, ist die Phosphorsäure als Eisensalz enthalten. Man schmilzt die Schlacke mit Kalk (oder Magnesia) und zwar setzt man am besten, zur Ersparung von Brennmaterial, den Kalk während des Puddelns zu oder gegen Ende der Operation, ehe die Schlacke ausgelassen wird. Diese wird dann geröstet, um das Eisenoxydul in magnetisches Oxyd oder Peroxyd überzuführen, welche sich beide in verdünnter kalter Salzsäure nur sehr langsam lösen und mit der Kieselsäure zurückbleiben, während der phosphorsaure Kalk leicht ausgezogen wird. Oder man löst die Schlacke in Salzsäure, wobei die Kieselsäure bis auf eine kleine Menge gelatinöser zurückbleibt, setzt dann so viel Kalk oder Chlorcalcium zu, dass die ganze Phosphorsäure gesättigt wird; das Eisenchlorid wird dann zur Trockne verdampft; in einem offenen Reverberirofen und in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre wird wieder Salzsäure frei, die condensirt werden kann; das Eisenoxyd wird dann zu Rothgluth erhitzt, um es unlöslich zu machen, und der phosphorsaure Kalk mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei das Eisenoxyd fast rein zurückbleibt. Will man das Chlor als solches statt als Salzsäure gewinnen, so wird das Eisenoxyd in einem geschlossenen Gefässe getrocknet und etwa bei der Schmelztemperatur des Zinks trockne Luft darüber geleitet; das Chlor wird frei und es bildet sich Eisenoxyd. Die Darstellung von Chlorkalk kann also in ökonomischer Weise mit der Darstellung von Phosphaten und reinem Eisenoxyd verbunden werden; man erspart dabei den Braunstein und hat ausserdem noch den Vortheil, aus einer gegebenen Menge Salzsäure doppelt so viel Chlor zu erhalten als bei Anwendung von Braunstein. Um phosphorsaures Natron darzustellen, behandelt Vf. die fein gepulverte Schlacke mit viel überschüssiger Natronlauge, so dass alle Phosphorsäure gelöst wird, und mit der so gewonnenen Flüssigkeit wieder überschüssige Schlacke; diese zweite Portion nur theilweise erschöpfter Schlacke wird wieder mit überschüssiger Natronlauge behandelt u. s. w. Die entphosphorsäuerte Schlacke enthält noch die ganze Menge Kieselsäure; sie scheint sich mit einem Theile des Natrons zu verbinden, denn die erschöpfte Schlacke enthielt oft 20 p. c. Natron. Diese Schlacke kann zum Beschicken der Puddelöfen benutzt werden und wird hier die Ueberführung des Phosphors im Roheisen zu Phosphorsäure in der Schlacke beschleunigen; nur wird die Kieselsäure einen grossen Theil der Basen der Schlacke sättigen, was nicht wünschenswerth ist. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, löst Vf. die Schlacke mit Salzsäure, dampft, wie erwähnt, zur Trockne ein und behandelt den Rückstand von Eisenoxyd und phosphorsaurem Eisen mit Natronlauge, welche das reine Eisenoxyd zurücklässt. — In den *Eisenerzen* ist die Phosphorsäure hauptsächlich als Kalksalz, das Ueberbleibsel untergegangener Thiere, enthalten; um aus den Erzen die Phosphorsäure zu gewinnen, werden sie geröstet, um das Eisenoxyd unlöslich zu machen, in Stücke von ungefähr 2 Cubikzoll zerschlagen und diese mit kalter verdünnter Salzsäure überrieselt, welche das Phosphat löst und das Eisenoxyd zurücklässt. — Die Fabrication der Phosphate findet nur in der disponiblen Menge Salzsäure ihre Grenze; zur Verwendung kann diejenige Salzsäure kommen, welche von der Fabrication von Bleichsalzen und einigen anderen Zwecken übrig bleibt. Genaue Zahlen hat Vf. nicht sammeln können, aber in vielen Alkaliwerken lässt man förmliche Bäche von Salzsäure weglaufen; dazu kommt, dass bei der Darstellung des Chlors aus Eisenchlorid die Hälfte, in vielen Fällen selbst mehr als $^2/_3$ an Salzsäure erspart werden kann. Sollte eine Preiserhöhung der Säure ihre Darstellung vortheilhaft machen, so wird dem auch nichts entgegenstehen und die Darstellung von phosphorsaurem Natron wird durch die Production von Natron auch nicht beschränkt werden. Nur der Arsensäuregehalt der Säure könnte ein Hinderniss bilden; aber die Alkalirückstände liefern genug Schwefelcalcium, um mittelst Schwefelwasserstoff das Arsenik fällen zu können; der Preis des gewonnenen Operments macht seine Abscheidung mehr als bezahlt. — In Cleveland allein werden jährlich $1^1/_2$ Millionen Tons Eisen hergestellt; nimmt man den Phosphorgehalt desselben nur zu $1^1/_4$ p. c. an, so macht dies 42,943 Tons Phosphorsäure, so viel as in 3400000 Tons Weizen enthalten sind *(Ch. News XXII. 170.)* — **J. Arthur Phillips** beschreibt das *Claudet'sche Verfahren zur Gewinnung des Silbers aus dem Schwefelkies.* In England werden jährlich ungefähr 350000 Tons auf Schwefelsäure verarbeitet, von denen wenigstens 250000 Tons so viel Kupfer enthalten, dass sich die Ausbringung desselben lohnt. Diese kupferhaltigen Pyrite liefert hauptsächlich James Mason in San Domingo, Portugal, und die Tharsis Sulphur and Copper Company in Spanien. Beiderlei Erze sind in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich verschieden; Erz aus San Domingo enthielt 48,90 p. c. S, 0,47 As, 43,55 Fe, 3,10 Cu, 0,35 Zn, 0,93 Pb, 0,20 CaO, 0,73 unlösliche Gangart, 0,70 Feuchtigkeit (1,07 Sauerstoff und Verlust). Die Analyse des gerösteten Erzes ergab 3,66 p. c. S, 0,25 As, 58,25 Fe (83,00 Fe_2O_3), 4,14 Cu, 0,37 Zn, Spuren Co, 1,24 Pb, 0,25 CaO, 1,06 Unlösliches, 3,85 Wasser (26,93 Sauerstoff und Verlust); per ton enthält das geröstete Erz 18 dwt (= 1,55 Grm.) Silber; das in Wasser lösliche Kupfersulphat beträgt 4,12 p. c. = 1,65 Cu. Die Röstrückstände werden fein gepulvert, gesiebt und mit Kochsalz aufs Neue geröstet, wobei die noch vorhandenen Sulphide schwefelsaures Natron

liefern und das Kupfer in Chlorid übergeführt wird. Das Kupfer wird ausgewaschen und mit Eisen gefällt; ausser dem Kupfer enthält aber der Niederschlag eine erhebliche Menge Silber und Spuren Gold. Zur Gewinnung des Silbers hat sich F. Claudet im Anfang dieses Jahres ein Verfahren patentiren lassen, das auf der Anwendung von Jodiden beruht. Die geröstete Masse wird mit heissem Wasser (oder mit verdünnter Salzsäure) 8—9 mal ausgelaugt, aber nur die drei ersten Laugen enthalten eine lohnende Menge Silber. Die erste Lauge, von 1,240 Dichte, enthielt in der Gallone (= 70000 grs.) in Grains 10092 schwefelsaures Natron, 4474 Chlornatrium, 4630 mit Metallen verbundenes Chlor, 3700 Kupfer (405 davon als Chlorür), 480 Zink, 40 Blei, 32 Eisen, 52 Calcium, 3,06 Silber; Arsen, Antimon, Wismuth etc. wurde nicht bestimmt; die Gesammtmenge des Chlors betrug 7347 = 12106 NaCl, die der Schwefelsäure 5686 = 2274 Schwefel; auf 10000 Cu kamen 8,2 Silber. In 9 nach einander gewonnenen Laugen war enthalten per Gallon in Grains

	Dichte	Cu	Cl	S	Ag
1.	1,285	5230	10798	1324	4 06
2.	1,250	4600	9079	1455	3,25
3.	1,175.	1935	3215	1881	1,05
4.	1,080	646	717	1255	0,19
5.	1,095	666	643	1436	0,12
6.	1,070	692	544	1588	0,06
7.	1,060	342	217	938	0,03
8.	1,030	200	—	434	0,06
9.	1,020	117	—	294	0,04

Die 1. u. 2. Lauge enthalten 82,50 p. c., die 3 ersten Laugen 94,30 p. c. vom ganzen Silber. Die ersten 3 Laugen werden in hölzerne Cysternen von 2700 Gallons geleitet und absitzen gelassen. Man bestimmt dann den Gehalt der Lauge an Silber, indem man eine gemessene Menge Flüssigkeit mit Salzsäure, Jodkalium u. essigsaurem Blei versetzt, den Niederschlag abfiltrirt, trocknen lässt, mit Soda, Borax und Russ schmilzt und das silberhaltige Blei in der Kapelle abtreibt. Man zieht dann die Lauge in eine grössere Cysterne ab, lässt aber zugleich die zur Fällung des Silbers nöthige Menge eines löslichen Jodids und 0,1 Vol. Wasser zufliessen, wobei fortwährend gerührt wird, setzt dann noch etwas Kalkwasser zu und lässt 48 St. absitzen; die überstehende Flüssigkeit wird nochmals probirt und dann abgezogen, die Cysterne aufs Neue gefüllt und der Niederschlag, der sich bei etwa 14tägigem Betriebe angesammelt hat, zuletzt in einem besonderen Gefässe gewaschen. Er besteht aus schwefelsaurem Blei, Jodsilber und Kupfersalzen, welch letztere mit salzsäurehaltigem Wasser leicht ausgewaschen werden. Der übrige Niederschlag wird mit metallischem Zinke zersetzt, welches das Jodsilber vollständig und auch einen Theil des schwefelsauren Bleis zersetzt. Producte der Zersetzung sind Jodzinklösung, die nach dem Ermitteln des Gehaltes an Jod zum Fällen des Silbers benutzt wird, und ein an Silber reicher, goldhaltiger Niederschlag. Er enthielt 25 p. c. Wasser und 4,455 p. c Ag, 0,0595 Au, 15,440 Zn, 56,400 Pb, 0,600 Cu, 1,100 CaO, 0,700 Fe, 6,680 SO_3, 7,600 Unlösliches. Nach 6 monatlicher Erfahrung wurde per ton Pyrit $1/2$ Unze (Troy, 12 = 1 Pound = 373,246 Grm.) Silber und $1^1/_2$ Grain (24 = 1 dwt, 20 Pennyweights = 1 oz.) Gold gewonnen mit einem Aufwande (einschliesslich der Arbeit, Verlust an Jodid etc.) von 8 d. per ton oder 1 s. 4 d. per oz. Silber. Zieht man davon 6 d. als Werth der 3 grs. in jeder Unze Silber enthaltenen Goldes ab, so kommt die Unze Silber auf 10 d., zu stehen und die Verarbeitung der Ton Erz auf 5 d, was einen Profit von 2 s. per ton ergiebt. *(Ch. News. XXII. 184.)* — **J. Berger Spence** bespricht die *Darstellung von Natronalaun*, der einen zweckmässigen Ersatz für den Kali- und Ammoniakalaun bieten würde. Die hauptsächliche Schwierigkeit liegt in der Leichtlöslichkeit der Verbindung; man muss die Lösungen bis auf 60° Twaddle eindampfen, wenn $1/3$ des Salzes auskrystallisiren soll, während bei dieser Concentration von Ammoniakalaun nur einige Zehntel Procent in Lösung bleiben. Concentrirt man die Lösung stärker als angegeben, so erhält man zunächst keine Krystalle, sondern eine amorphe Masse, die sich in Tagen oder Wochen allmälig in Krystalle verwandelt. *(Ch. News. XXII. 181.)* — **J. Spear Parker** hat bei der *Bestimmung des Mangans im Spiegeleisen* öfter die Wahrnehmung gemacht, dass, wenn die Lösung durch Kupfer blau gefärbt war, diese Färbung bei der Fällung des Mangans als Oxydhydrat immer verschwand. Das fein vertheilte Spiegeleisen wurde in Salzsäure gelöst, mit chlorsaurem Kali behandelt, das Chlor durch Kochen ausgetrieben, die Lösung verdünnt, zum Sieden erhitzt, mit Ammoniak neutralisirt und das Eisen mit schwach saurem essigsauren Ammoniak gefällt. Nach einstündigem Kochen wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit siedendem Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst, wieder gefällt und die beiden Filtrate auf ein kleines Volumen eingedampft; bei Gegenwart von Kupfer war die Flüssigkeit blau. Wenn nöthig wurde nochmals filtrirt, das Filtrat erhitzt, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und das Mangan mit Brom gefällt. Nach 12—18 stündigem Stehen wurde stets ein farbloses Filtrat erhalten; beim Verbrennen des Filters färbte sich die Flamme grün. Da nun Spiegeleisen gewöhnlich 0,2—0,3 p. c., manchmal 0,5 p. c. und mehr Kupfer enthält, so kann die Bestimmung des Mangans sehr beeinträchtigt werden. Durch Reduction der salzsauren Lösung von 20 Grains Manganoxyduloxyd ($Mn_3\Theta_4$) aus Spiegeleisen mit Zink im Platintiegel wurde 0,07 Grain Kupfer erhalten. Behandelt man das Gemenge von schwefelsaurem Manganoxydul und Kupfervitriol wie das oben erwähnte letzte Filtrat und reducirt den Niederschlag, so lässt sich alles beigemengte Kupfer aus ihm entfernen. Im günstigsten Falle enthält der Niederschlag 1 Cu auf 2 Mn. Das Kupfer kann dem feuchten Niederschlage durch starkes Ammoniak oder durch verdünnte Salzsäure

entzogen werden; im letzteren Falle geht ein wenig Mangan mit in Lösung; wahrscheinlich ist es als WELDON's Calciummanganit *(C.-Bl. 1870. 76)* entsprechendes Kupfermanganit vorhanden. Der durch das Kupfer bedingte Fehler bei der Bestimmung des Mangans lässt sich vermeiden entweder durch Entfernen des Kupfers vor dem Fällen des Mangans oder durch Bestimmen des Gehaltes des Manganniederschlages an Kupferoxyd; man löst entweder das Spiegeleisen in Salzsäure, verdünnt, behandelt mit Schwefelwasserstoff und filtrirt nach 12stündigem Stehen, oder man reducirt mit Zink im Platintiegel. Nach der ursprünglichen Methode ergaben 2 Bestimmungen 8,85 u. 8,86 Mangan, mit Reduction 8,52 u. 8,51, mit vorhergehender Fällung des Kupfers 8,57 und 8.55. Schwefelwasserstoff entfernt nicht alles Kupfer, wie die Flammenreaction ergiebt. Bei der Reduction muss wegen der geringen Menge Kupfer mit grosser Sorgfalt verfahren werden; die Lösung muss sofort nach der vollständigen Lösung des Zinkes abgegossen und ein Ueberschuss von Säure sorgfältig vermieden werden, sonst löst sich das Kupfer theilweise wieder. Beim Fällen des Mangans mit Schwefelammonium oder kohlensaurem Natron muss das Kupfer gleichfalls für sich bestimmt werden. W. GIBBS hat vorgeschlagen, das Mangan als Ammoniumphosphat zu fällen und als Pyrophosphat zu wägen; diese Methode giebt mit reinen Manganlösungen genaue Resultate, aber bei Gegenwart von Kupfer wird trotz aller Vorsicht eine kleine Menge mit gefällt; dasselbe gilt bei Gegenwart von Calcium, Magnesium etc. Da der Werth des Spiegeleisens oft allein nach seinem Gehalte an Mangan bestimmt wird, so ist die Methode der Manganbestimmung von grossem Werthe. *(Ch. News. XXII. 186.)* — **Stephan P. Sharples** empfiehlt das *Antimonsulphid* in folgender Weise zu *fällen*. In die Lösung, die wie gewöhnlich Weinsäure und freie Salzsäure enthält, leitet man Schwefelwasserstoff, bringt dabei die Lösung zum Sieden und unterhält das Kochen, während man mit dem Einleiten fortfährt, noch 15—20 Min. Das Sulphid verwandelt sich dabei in ein dichtes körniges Pulver von geringem Volumen und lässt sich sehr leicht auswaschen; es wird auf einem Sandfilter bei 200—300° C. getrocknet. Das Arsensulphür wird bei diesem Verfahren nicht dicht; aber das Nickel- und Kobaltsulphid lassen sich, wenn sie nach der Methode von GIBBS aus siedenden Lösungen gefällt werden, sofort auswaschen. *(Sill. J. [2] L. 248.)*

Leeds giebt *Analysen noch nicht bestimmter Mineralien*. Ein grünlich-weisses durchscheinendes Mineral von VAN ARSDALE's Steinbruch bei Attleboro', Bucks County, Penns., das bisher als *Ekebergit* betrachtet, besass die Formel $(\Theta aNa_2)_2(Al_2)Si_3\Theta_{10}$ (gef. 47,47 $Si\Theta_2$, 27,51 $Al_2\Theta_3$, Spur $Fe_2\Theta_3$, 1,20 $Mg\Theta$, 17,59 $\Theta a\Theta$, 3,05 $Na_2\Theta$, 1,40 $K_2\Theta$, 1,48 $H_2\Theta$) und erwies sich als *Scapolit*. Es kommt in unvollkommenen Krystallen mit rauhen Flächen in Gemeinschaft mit Pyroxen, Graphit, Sphen und Phlogopit in körnigem Kalkstein vor. — Eine von J. LEA 1866 als *Cassinit* beschriebene Varietät des Orthoklases aus dem Serpentinsteinlager Blue Hill in Upper Providence Township, Delaware C., hatte die Zusammensetzung des gewöhnlichen Orthoklases $(K_2Na_2)(Al_2)Si_6\Theta_{16}$ (gef. 64,20 $Si\Theta_2$, 19,69 $Al_2\Theta_3$, 0,69 $Fe_2\Theta_3$, 2,27 $\Theta a\Theta$, 0,15 $Mg\Theta$, 9,59 $K_2\Theta$, 3,43 $Na_2\Theta$, 0,27 $H_2\Theta$. — Ein gelblich-weisses Mineral mit rhomboëdrischer Spaltbarkeit und Glasglanz, das mit eisenhaltigem Dolomit in einem Seifensteinbruche am nordöstlichen Ufer des Schuylkill-Flusses an der Linie zwischen Philadelphia und Montgomery C. vorkommt und an der Luft braun wird, war eisenhaltiger Magnesit oder *Breunerit* (gef. 38,43 $Mg\Theta$, 10,39 $Fe\Theta$, 3,29 $\Theta a\Theta$, 47,96 $\Theta\Theta_2$). *(J. Franklin Inst.; Chem. News. XXII. 173.)* — **Edw. C. C. Stanford** beschreibt zwei Varietäten *Marmor* von der Insel Tyron (Hebriden), welche beide bei Balephetrish, an der Nordwestküste, vorkommen. Die eine ist ein rother Marmor mit dunkelgrünen Flecken und kommt sonst nirgends vor. Die rothe Farbe rührt von Eisenoxyd her und die grünen Flecke sind Hornblende; er nimmt schöne Politur an, lässt sich aber schwer bearbeiten und würde sich am besten zu Einlagen eignen. Der andere Marmor ist ein weisser, an dem namentlich sein hoher Gehalt an Magnesia auffällt. Im rothen M. gef. 70,85 p. c. kohlens. Calcium, Spuren schwefels. Calcium, 2,35 kohlens. Magnesium, 3,40 Eisenoxyd und 23,40 Hornblende (letztere kommt in wechselnder Menge vor; das Eisenoxyd löst sich kaum in verdünnter Salzsäure); im weissen M. gef. 50,70 kohlens. Calcium, 37,92 kohlens. Magnesium, 0,80 phosphors. Calcium, 10,18 (wechselnd) Kieselsäure, 0,40 Wasser. *(Ch. News. XXII. 171.)*

Nach **J. Spiller** erhält man durch Behandeln von *Seide* mit conc. Salzsäure eine schleimige Flüssigkeit, die beim Verdampfen etwas verkohlt. Die durch Dialyse oder durch Stehen über Kalk von der Säure befreite Lösung giebt mit Wasser einen Niederschlag. Ueberschüssiges Ammoniak bildet mit der Lösung eine klare Flüssigkeit, die sich vielleicht in der Photographie anwenden lässt; sie hinterlässt beim Verdunsten einen braunen, herb schmeckenden Salzrückstand, der in Wasser gelöst mit salpetersaurem Silber einen flockigen Niederschlag von Chlorsilber giebt, welcher nicht käsig ist und im Lichte schneller verändert wird, als gewöhnliches Chlorsilber. Setzt man zu der Seidenlösung überschüssige Natronlauge und dann etwas Kupfervitriol oder besser weinsaures Natron-Kupfer, so entsteht eine schön purpurne Färbung, ohne dass sich Kupferoxydul absetzt. Beim Neutralisiren der Lösung mit Aetz- oder kohlensaurem Alkali entsteht ein weisser Niederschlag, der eine grosse Affinität für Farben besitzt; ebenso verhält sich der Niederschlag, welcher entsteht, wenn man die saure Seidenlösung mit einer alkalischen Wolllösung mischt; nur

entwickelt letztere Schwefelwasserstoff. Der braune amorphe Rückstand, welchen die reine Seidenlösung beim Abdampfen hinterlässt, reagirt stark sauer u. riecht in der Wärme nach Caramel; bei starkem Erhitzen verbrennt er mit leuchtender Flamme unter dem Geruche nach verbrannten Haaren. *(Ch. News. XXII. 169.)* — **Faye, Dumas, Chevreul,** Ueber *Desinfectionsmittel.* In der Sitzung der Académie des sciences vom 12. September hat eine Verhandlung über die Desinfectionsmittel stattgefunden. Faye setzte aus einander, dass das Chlor zwar die riechenden Gase zerstöre, keineswegs aber desinficire, d. h. die Krankheitskeime zerstöre; das werde aber von dem Phenol bewirkt und man solle deshalb die Wunden mit Phenylsäure verbinden. *(C. r. LXXI. 415.)* — Dumas bemerkt hierzu, dass in Paris schon seit 5—6 Jahren das Phenol gegen ansteckende Krankheiten von den Behörden angewendet werde; gleichzeitig bediene man sich des Chlorkalks zur Desinfection des Bodens und der durch Flüssigkeiten, Gase oder Dämpfe stinkend gewordenen Luft in Verbindung mit der Phenylsäure zur Bekämpfung der Miasmen. *(a. a. O. 417.)* — Chevreul verbreitet sich darauf über die Wirkung der Desinfectionsmittel im Allgemeinen. Die schweflige Säure und der Schwefelwasserstoff zersetzen sich gegenseitig, die Salzsäure und das Ammoniak verbinden sich zu einer geruchlosen Substanz, das Ammoniak wird vom Chlor zerstört; die Kohle wirkt durch Capillaraffinität. Solche Desinfectionsmittel müsse man anwenden zur Desinfection des menschlichen Düngers, aber nicht derartige, welche mehr oder minder beständige Verbindungen eingehen, welche dann für die Ernährung der Pflanzen unbrauchbar seien. Wenn das Chlor die übertriebenen Erwartungen von seiner Desinfectionsfähigkeit nicht gerechtfertigt hat, so könne man von ihm doch auch nicht behaupten, dass es Gifte, Virus, Miasmen u. dgl. nicht zerstöre; von dem Einflusse des Phenols auf die spontane Zersetzung wisse man nur, dass es die Herde, von denen üble Gerüche ausgehen, zerstöre, nicht aber die Gerüche selbst. Von der Wirkung des Phenols auf organisirte Verbindungen, wie Sporen, Fermente u. dgl. wolle er nicht reden. *(a. a. O. 417.)* — Dumas hebt dann hervor, dass der Chlorkalk die in der Luft verbreiteten Kohlenwasserstoffe zersetze; die Phenylsäure habe aber eine doppelte Wirkung: sie hemme die Zersetzung der eiweissartigen Substanzen, indem sie, wie das Tannin, eine gerbende Wirkung ausübe, sie tödte aber auch zugleich die Sporen, die in gährenden Flüssigkeiten enthaltenen Keime, die belebten Ansteckungsstoffe. *(a. a. O. 419.)* — Chevreul drückte seine Freude darüber aus, dass Dumas der Phenylsäure eine gerbende Eigenschaft zuschreibe, da er bereits 1809 über den Gerbprocess Untersuchungen veröffentlicht habe und wiederholt die von ihm damals gezogenen Schlüsse. *(a. a. O. 420.)* — In derselben Sitzung trug Claude Bernard eine Abhandlung von **Rabuteau** vor über ein *Mittel gegen die unzulängliche Ernährung.* R. erwähnt zunächst, dass Gasparin 1850 darauf aufmerksam gemacht hat, wie belgische Bergleute, die weniger Nahrung geniessen als die Trappisten, aber täglich 2 Liter Kaffee trinken, mehr Arbeit leisten als französische, sich besser nährende Bergleute; ferner dass Jousand (thèse présentée à la faculté de Méd. de Paris 1860) bei einem täglichen Genuss von 46 Grm. Kaffee (als Pulver oder als Aufguss) 7 Tage hinter einander fasten konnte, ohne Etwas in seiner Thätigkeit ändern zu müssen, er konnte selbst lebhaftere und anhaltendere Muskelarbeit verrichten, und wurde dabei nur etwas müde und in geringem Grade mager. Auf Vfs. Veranlassung hat nun Eustratiades an sich eine 49tägige Versuchsreihe über die Wirkung des Kaffeins auf die Ernährung vorgenommen, dabei täglich dieselbe Nahrung genossen und den Harn täglich gesammelt. Durch den Genuss von 0,30 Grm. Kaffein wurde der Harnstoff um mehr als 28 p. c., durch einen Aufguss von 60 Grm. geröstetem Kaffee um mehr als 20 p. c. vermindert. Die Resultate seien genaue, denn Vf. habe den Harnstoff selbst bestimmt [Voit hat bekanntlich in exacten Versuchen keinen Einfluss des Kaffees auf die Stickstoffausscheidung nachweisen können; von deutschen Autoren erwähnt Vf. nur Böcker.]. Vf. hat an sich selbst mit grünem Kaffee und mit Thee Versuche angestellt und die Resultate der Société de Biologie mitgetheilt. Ferner fütterte er einem Hunde täglich 20 Grm. Cacao, den Aufguss von 20 Grm. geröstetem Kaffee und 10 Grm. Zucker, einem anderen ebenso grossen Hund täglich 20 Grm. Brod, 10 Grm. Butter und 10 Grm. Zucker. Der erste Hund magerte in den 8 Versuchstagen so zu sagen nicht ab und behielt seine Munterkeit, während der zweite Hund sehr mager wurde. Vf. hat hieraus die Ueberzeugung gewonnen, dass ein Mensch mehrere Monate leben und bei Kräften bleiben könne, wenn er täglich 150 Grm. eines Gemenges von 1000 Grm. Cacao, Infus von 500 Grm. Kaffee und 200 Thee, und 500 Zucker geniesse. Man solle die Infuse eindampfen und erhalte so eine Masse von 1600 Grm., die für 10 Tage ausreiche. *(a. a. O. 426.)* — **P. Guyot** erwähnt, dass sich im Roggenbrode eigenthümliche Organismen entwickeln. *(C. r. LXXI. 429.)* — **Edw. C. C. Stanford** berichtet einige Versuche über die *Wirksamkeit der Thierkohle gegen stickstoffhaltige Substanz.* Vf. hat ein Verfahren angegeben, den Kloakeninhalt mit Kohle geruchlos zu machen; die Kohle wird aus dem Kloakeninhalte selbst bereitet; die einmalige Räumung der Grube im Jahre genüge. Um zu ermitteln, ob die Kohle den Stickstoffgehalt und somit den Düngerwerth der Kloakenmasse verringere, hat Vf. am 1. März 1) $^1/_2$ Pf. fein geschnittenes Fleisch mit $^1/_2$ Pf. Seetangkohle gemischt, 2) 10 Pf. Harn mit 1 Pf. Tangkohle auf 2 Pf. eingedampft, 3) 2 Pf. eines Gemenges von

trockenem Kloakeninhalte mit gleichviel Kothkohle gemischt. Die Gemenge blieben in lose bedeckten Schalen stehen bis zum 7. Mai, von wo an sie monatlich gewogen und ihr Stickstoffgehalt bestimmt wurde. Am 7. Mai wog das Fleisch 9,50 Unzen, der Harn 23,00, der Koth 14,00 und bei vier weiteren Wägungen nahm das Gewicht der drei Schalen je um 0,25 Unzen ab; der Stickstoffgehalt schwankte vom 7. Mai ab unwesentlich, beim Fleische zwischen 2,36 u. 2,14 p. c., beim Harne zwischen 5,75 u. 5,50 p. c., beim Kothe zwischen 1,08 u. 1,10. *(Ch. News. XXII. 183.)*

A. Rieu bereitet ein für das Färben und Drucken geeignetes *Krappextract* (vergl. *C.-Bl. 1870. 560)*, indem er dampftrockenes Garancin mit siedendem Schwefelwasserstoffe erschöpft, aus dem Abdampfungsrückstande das Fett mit kaltem Schwefelkohlenstoffe auszieht, die halbkrystallinische Masse in sehr schwacher Alkalilauge löst und die Lösung unter Vermeidung eines Ueberschusses mit Säure fällt. Der flockige Niederschlag wird durch Decantiren gewaschen und bleibt als teigige Masse zurück. *(Monit. sc. Nr. 330. 15. Septbr. 1870; Ch. News. XXII. 180.)* — **John Spiller** beschreibt ein Verfahren zur *Unterscheidung gemischter Gespinnstfasern*. Das Gewebe wird zunächst mit conc. Salzsäure behandelt, welche die Seide schnell und vollständig auflöst, ohne die wollenen oder vegetabilischen Fasern (Baumwolle, Leinen, Jute) merklich anzugreifen; conc. Schwefelsäure löst die Seide zwar auch, greift aber die Baumwolle stärker an, als die Salzsäure. Das rückständige, nun gewöhnlich farblose, Gewebe wird gewaschen und nach Pohl mit Pikrinsäure auf Wolle geprüft; man taucht das Gewebe in eine warme wässrige Lösung von Pikrinsäure, drückt aus und wäscht ab, wonach blos die Wollenfasern gefärbt erscheinen (Baumwolle, Leinen, Jute, Chinagras nicht). Gesteifte Gewebe soll man vor der Anwendung der Salzsäure einige Minuten in siedendes Wasser legen, um die Stärke zu entfernen. Wolle und Baumwolle lassen sich auch durch eine angesäuerte Lösung von Hofmann's Violet oder löslichem Blau unterscheiden; Jodgrün und Nicholson's Blau in alkalischer Lösung färben Wolle leichter als Baumwolle. Die übrigen Fasern, z. B. Flachs von Baumwolle, unterscheidet Vf. mit dem Mikroskope. *(Ch. News. XXII. 169.)* — **Mène** giebt eine Methode, *Holz zu Papierzeug* herzurichten. Die Schleif- oder Sägespäne werden längere Zeit, wie der Flachs, *in Wasser* eingeweicht, wobei die stickstoffhaltige und die incrustirende Substanz gelöst u. *gelockert* werden; das Holz lässt sich dann leichter bleichen und wird durch Chlor nicht gelb. Nach dem Rösten wird es zunächst mit siedendem Wasser gewaschen und gedämpft und darauf mit einem Alkali behandelt. *(Revue hebd. ch. 8. Septbr. 1870; Ch. News. XXII. 192.)* — **W. H. Walenn**, Galvanische Niederschläge von Kupfer und Messing. *(Ch. News. XXII. 181; C.-Bl. 1870. 575.)*

Ueber Schwefelcyanverbindungen,

von

Dr. L. Glutz.

(Schluss.)

Wenn Schwefelcyanäthylen mit einem Ueberschusse von möglichst concentrirtem saurem schwefligsaurem Natron gemengt u. dann bis zum beginnenden Aufwallen erhitzt wird, so geht ein beträchtlicher Theil desselben in Lösung, während die ungelöste Portion als ölige Flüssigkeit an der Oberfläche herumschwimmt. In dieser Phase lässt die Einwirkung nicht mehr lange auf sich warten, und so wie sie sich durch ein stärkeres Kochen der Flüssigkeit bemerkbar macht, thut man gut, die Wärmezufuhr zu unterbrechen. Steigt die Temperatur zu hoch, dann bilden sich sehr rasch schwarze schmierige Producte. Bei vorsichtig geleitetem Versuche sieht die Lösung gelbbraun aus und riecht schwach nach Blausäure. Beim Erkalten setzt sich am Gefässboden eine körnige harte Krystallisation an, welche aus dem Natronsalze *einer eigenthümlich zusammengesetzten Säure* besteht. Die Mutterlauge wurde davon abgegossen und das anhaftende schwefligsaure und schwefelsaure Natron durch Schwenken mit kaltem Wasser, in welchem das Salz sehr schwer löslich ist, weggenommen. Beim Versuch, das Natronsalz aus wenig siedendem Wasser umzukrystallisiren, zersetzte sich dasselbe zum Theil; besser ging es auf die Weise, es in einer etwas grösseren auf 50 bis 60° erwärmten Menge Wasser zu lösen und dann mit ungefähr dem gleichen Volumen Alkohol zu versetzen. Aus der weingeistigen

Lösung scheiden sich sofort weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln des reinen Salzes aus. Dasselbe wurde zwischen Fliesspapier und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. $CNS_3H_4Na_3O_{10}$ (gef. 3,49 C und 1,27 H; 27,05 S; 3,91 N; 19,40 Na; ber. 3,28 C, 1,12 H, 27,03 S, 3,95 N, 19,4 Na). Aus den Daten der Analysen ersieht man, dass auf die Elemente eines Moleküls Cyansäurehydrat die Elemente dreier Moleküle sauren schwefligsauren Natrons kommen ($CONH + 3SO_3NaH$). Das Aethylen des Schwefelcyanäthylens findet sich in der neuen Säure nicht vor und als Material zum Aufbau des organischen Radicals haben nur das Cyan desselben und die Elemente des Wassers gedient.

Wie schon oben bemerkt wurde, verträgt das Natronsalz anhaltendes Kochen seiner wässrigen Lösung ohne theilweise Zersetzung nicht. Es bildet sich dabei unter Entwickelung kleiner Mengen eines unangenehm riechenden Gases schwefelsaures Natron. Im trockenen Zustande verträgt es eine Temperatur von 140°; darüber hinaus erhitzt wird es langsam zerstört. Seine concentrirte wässrige Lösung giebt, mit stärkeren Säuren versetzt, bei gewöhnlicher Temperatur keine schweflige Säure ab, und erst beim Erhitzen auf 100° wird solche in bedeutendem Maasse frei.

Wenn man die sehr stark verdünnte wässrige Lösung des Natronsalzes (auf 1 Grm. $^1/_2$ Liter H_2O) mit einer verdünnten Chlorbariumlösung versetzt, so scheidet sich das entsprechende Barytsalz sofort in Gestalt eines weissen, aus feinen Nadeln bestehenden lockeren Niederschlages ab. Es ist in Wasser beinahe ganz unlöslich und zersetzt sich beim Kochen damit wie das Natronsalz. Der unzersetzte Theil krystallisirt beim Erkalten in feinen Nädelchen heraus. Das mit Hülfe der Bunsen-schen Luftpumpe gut ausgewaschene Barytsalz wurde getrocknet und analysirt (gef. 2,43 C, 1,24 H, 2,70 N, 41,37 Ba; ber. 2,44 C, 0,81 H, 2,84 N, 41,81 Ba). Das trockene Salz wird von verdünnter Salzsäure klar aufgelöst und auf Zusatz von Ammoniak in undeutlichen Krystallen wieder niedergeschlagen.

In der ursprünglichen Mutterlauge des Natronsalzes findet sich neben geringen Mengen der auskrystallisirten Verbindung in verhältnissmässig viel grösserer Menge noch das Natronsalz *einer zweiten Säure* vor. Um es rein zu bekommen, versetzt man die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol. Die letzten Reste des beschriebenen Natronsalzes hängen sich an den Gefässwänden fest und die abgegossene Salzlösung wird nun auf dem Wasserbade etwas eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich der zweite Körper in durch einander gewachsenen Krystallaggregaten ab, und ist, je nach der ursprünglich angewandten Quantität des sauren schwefligsauren Natrons, mehr oder weniger mit diesem und schwefelsaurem Natron verunreinigt. Man krystallisirt dann ein- bis zweimal aus verdünntem Weingeiste um und erhält dadurch das Salz in perlmutterglänzenden weissen Schüppchen (gef. 7,37 C u. 2,51 H; 45,32 S; 45,80 S; 13,97 Na; 13,76 Na). Die Bestimmung des Schwefels bot insofern Schwierigkeiten, als ein Theil desselben den kräftigsten Oxydationsmitteln hartnäckig widerstand. Zwei Bestimmungen (mit Kalk und Sauerstoff) ergaben 39 und 40 p. c. S, und mehrere nach der Methode von Carius ausgeführte Analysen, wo mit Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. und chromsaurem Kali 6 bis 7 Stunden lang auf 200° im Oelbade erhitzt wurde, zwischen 42 u. 43 p. c. S. Die Säure ist stickstofffrei. Die erhaltenen Zahlen lassen sich keineswegs mit einer einfachen Formel in Einklang bringen.

Die Entstehungsweise einer Säure mit der chemischen Constitution, wie die Formel

$$C_2H_4\begin{cases}SSOONa\\SSOONa\end{cases}$$

ausdrückt, liesse sich mit derjenigen der zuerst beschriebenen Säure sehr gut im Sinne nachstehender Gleichung in harmonischen Einklang bringen:

$$C_2H_4\begin{cases}SCN\\SCN\end{cases} + 8\left(SO\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}\right) = C_2H_4\begin{cases}SSOONa\\SSOONa\end{cases} + 2(CNOH + 3SO_3NaH).$$

In Verbindung mit 2 Molekülen Krystallwasser verlangt sie jedoch 7,97 p. c. C; 2,65 H; 42,40 S; 15,23 Na. Die analytischen Resultate stimmen aber ganz gut mit einer Formel, welche zwei Moleküle dieser Säure durch ein Atom Schwefel vereinigt enthält. Die Formel ($C_4H_{10}S_9Na_4O_{12}$) verlangt 7,55 C, 2,51 H, 45,30 S, 14,46 Na.

Das Natronsalz der *schwefeläthylenschwefligen Säure*, wie der Vf. die neue Verbindung nennen will, fängt bei 90° an sich zu zersetzen. Seine wässrige Lösung giebt auf Zusatz von $HgCl_2$ eine milchige Trübung, mit $AgNO_3$ einen weissen flockigen Niederschlag, der beim Erwärmen gelb wird und sich in Salpetersäure sehr schwer auflöst. Blei-, Baryt- und Kalklösungen gaben keine Niederschläge. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus dem trockenen Natronsalze beim Erwärmen schweflige Säure. (*Journ. prkt. Ch.* [2] *I. 117.*)

Ueber die Gährung,

von

JUSTUS V. LIEBIG.

I. Alkoholgährung.

PASTEUR betrachtet die Gährung als eine die Lebensacte der Hefe begleitende Erscheinung. Nach ihm ist eine Alkoholgährung ohne gleichzeitige Organisation, Entwickelung und Vermehrung, d. h. ohne fortgesetztes Leben nicht möglich. Diese Ansicht hat schon vor mehr als 20 Jahren ihre Vertreter gefunden; die neueren Untersuchungen über die Ursachen der Gährung und Fäulniss bewegen sich im Wesentlichen in dem Kreise der Ideen von TURPIN, CAGNIARD-LATOUR, MITSCHERLICH u. A. TURPIN sagt: „Unter Gährung muss man ein Zusammenwirken von Wasser und lebenden Körpern verstehen, die sich nähren und entwickeln, durch Aufnahme eines Bestandtheiles des Zuckers, indem sie daraus Alkohol oder Essigsäure abscheiden, eine rein physiologische Wirkung, welche anfängt und endigt mit der Existenz von Infusionspflänzchen oder Thierchen, deren Leben erst mit der totalen Erschöpfung der zuckerhaltigen nährenden Materie aufhört." (*Ann. Ch. Pharm. XXIX. 100.*) Hiernach ist ein Unterschied in der Grundansicht von TURPIN und der von PASTEUR nicht vorhanden. — Nach LIEBIG ist im Gegentheile das Zerfallen der gährungsfähigen Materie in einfachere Verbindungen auf einen Spaltungsprocess zurückzuführen, der im Ferment besteht und die Wirkung des Gährungserregers dauert nicht mit dem *Leben* desselben fort, sondern findet ihr Ende mit der Dauer oder der Beendigung des im Ferment bestehenden *Umsetzungsprocesses*.

In der vorliegenden Arbeit sucht der Vf. die Ansicht PASTEUR's theils durch eine Kritik der Versuche desselben, theils durch die Resultate eigener Beobachtungen zu entkräften.

Zuvörderst hebt er hervor, dass die Wirkung der Hefe auf den Zucker grosse Aehnlichkeit mit anderen rein chemischen Processen besitzt, an denen eine *organisirte* Substanz keinen Theil hat, bei denen vielmehr entweder blos die Wärme oder andere chemische Substanzen den Vermittler spielen. Essigsäure wird durch Wärme in Kohlensäure und Aceton, ganz ähnlich wie Zucker durch Hefe in Kohlensäure und Alkohol gespalten;
... äure in der Zersetzung der Essigsäure enthält $^2/_8$ von dem Sauerstoffe, das Aceton allen
der Essigsäure, ganz so wie in der Gährung des Zuckers die Kohlensäure $^2/_3$ vom Sauer-
Alkohol allen Wasserstoff des Zuckers enthält (über die Spaltung organischer Stoffe
...kung anderer s. w. u.) Ferner bringt Hefe auch in *reiner* Zuckerlösung Gäh-
...r, obgleich derselben die stickstoff- u. schwefelhaltigen Substanzen, sowie
...orsauren Salze, welche zur Entwickelung der Hefe unbedingt nothwendig
...en, (über die „Vermehrung" der Hefe in Zuckerwasser s. w. u.) und dazu kommt,
...ierhefe auch auf viele andere Materien eine ähnlich zersetzende Wirkung
...hne dass eine Hefenbildung hierbei jemals beobachtet worden wäre.
... Kalk giebt mit Bierhefe Kohlensäure, essigsauren, kohlensauren und bernsteinsauren
...Hefe aber wird nicht gebildet. Ferner wird Salicin in wässriger Lösung durch Bierhefe
... und salicylige Säure (ohne Hefenbildung) zerlegt. Dieselbe Zersetzung aber erleidet es
...Emulsin und wenn im ersteren Falle die Spaltung dem physiologischen Acte des Wachs-

thums und der Entwickelung des Hefepilzes zuzuschreiben wäre, so bliebe die Wirkung des Emulsins unerklärt.

Dagegen findet eine Analogie zwischen der Wirkung des Emulsins und der Hefe auf das Salicin insofern statt, als in letzterer ein schwefel- und stickstoffhaltiger Bestandtheil vorhanden ist, welcher mit dem schwefel- und stickstoffhaltigem Bestandtheile der süssen Mandel (dem Emulsin) nicht nur die grosse Veränderlichkeit, sondern auch die Eigenschaft gemein hat, beim Erhitzen mit Wasser die gährungerregende Eigenschaft zu verlieren. Beide mögen, in Folge einer Veränderung in der Lage ihrer Atome, auf gewisse andere organische Molecüle eine Aenderung ausüben, sodass diese in neue Producte zerfallen. Wenn nun der physiologische Act des Lebens der Hefe einen Finfluss auf die Gährung ausübt, so könnte dieser wohl nur darin bestehen, dass durch den Lebensact eben dieser Stoff erzeugt wird, welcher auf den Zucker eine ähnliche Wirkung ausübt wie das Emulsin auf Salicin und Amygdalin. Die Wirkung des Entwickelungsprocesses der Hefe wäre hiernach eine indirecte.

Der Vf. hat, um zur Eröterung dieser Frage beizutragen, einige Versuche über die Wirkung der löslichen Hefebestandtheile angestellt u. zunächst festgestellt, dass der lösliche Hefebestandtheil an der Gährung keinen unmittelbaren Antheil hat: die Hefe besteht aus der Zellenwand, dem derselben anliegenden Primordialschlauche, ferner aus einer körnig schleimigen Substanz, dem Protoplasma, und einer wässrigen Zellenflüssigkeit, die in mehr oder minder grossen Tropfen, Vacuolen, im Protoplasma liegt. An destillirtes Wasser giebt sie einen stickstoffhaltigen Körper ab, der gewisse eigenthümliche Wirkungen besitzt, ohne dass sie ihre Gährung erregenden Eigenschaften sofort verliert. Ein Liter frische, breiige Bierhefe wurde viermal nacheinander mit dem 6—8 fachen, und dann zum fünften Male mit 4 Liter Wasser ausgewaschen. Letzteres nahm daraus nur noch 350 Milligr. organischer Substanz auf und die Gährung erregenden Eigenschaften der so ausgewaschenen Hefe erschien kaum geschwächt: die Lösung verwandelt Rohrzucker rasch in Traubenzucker, verliert aber diese Wirkung durch Erhitzen bis zum Sieden vollständig. Ueber die Ursache der Wirkung des Hefenswassers kann wohl kein Zweifel sein: es enthält eine Materie im Zustande der Umsetzung und die Rohrzuckertheilchen verhalten sich dieser gegenüber, wie wenn sie Theile der sich umsetzenden stickstoffhaltigen Materie wären. Auch sie gehen in eine neue Lagerung über. Diese Wirkung ist auf keinen Lebensact zurückzuführen; sie steht übrigens in Analogie mit mancherlei anderen Vorgängen in der organischen Chemie. Cyan in wässriger Lösung wird durch eine sehr geringe Menge Aethylaldehyd so umgewandelt, dass es sich gerade mit den Elementen von 2 At. Wasser zu Oxamid verbindet; dieselbe Wirkung bringt Salzsäure hervor (Schmitt und Glutz), wie ja auch die Salzsäure bekanntlich den Rohrzucker in Traubenzucker umwandelt. Ferner wird Salicin durch verdünnte Schwefelsäure ähnlich gespalten, wie durch Emulsin; hierher gehören ferner die Wirkungen der Diastase und des Speichels auf Stärkemehl, des Speichels auf Salicin (Zerfallen in Saligenin und Zucker nach Städeler), des pankreatischen Saftes auf Stärkemehl (in Glycerin und Fettsäuren), des Pepsins etc. All diese Stoffe sind stickstoffhaltig und verlieren ihre Wirkung in der Siedehitze. Hieraus folgt, dass die Wirkung der Substanz im Hefenwasser offenbar von der der Hefe selbst verschieden ist.

Wichtig für die Eröterung der vorliegenden Frage ist die bekannte Thatsache, dass reine Hefe auch für sich der Alkoholgährung unterliegt, wie schon Béchamp u. Pasteur dargethan haben. Feuchte breiartige Hefe geht bei 30—35° in eine wahre, beinah stürmische Gährung über, genau so wie eine Zuckerlösung, die man mit einer genügenden Menge frischer Hefe versetzt. Es entwickelt sich Kohlensäure u. Alkohol, u. wenn man sehr wenig Zucker mit viel Hefe gähren lässt, so erhält man stets mehr Alkohol, als der zugesetzten Zuckermenge entspricht. Pasteur ist der Ansicht, dass bei dieser Hefengährung die Cellulose der alten oder Mutterzellen in Zucker verwandelt wird, von dem ein Theil zur Bildung der Zellwand sich entwickelnder Sprossen dient, und ein anderer in Alkohol, Kohlensäure, Bernsteinsäure etc. zerfällt. Der Vf. beweist indess aus Pasteur's Versuchen, sowie aus eigenen, dass dies nicht der Fall sein kann; denn es hatte sich in einigen Fällen so viel Alkohol gebildet, dass alle Zellen vollständig hätten verschwunden sein müssen, während deren noch im Rückstande vorhanden waren; ja dem Augenscheine nach hatten sich die Zellen während der Hefengährung kaum vermindert. Auch im Aeusseren waren dieselben den frischen Hefezellen durchaus ähnlich, nur unterschieden

sich dieselben dadurch, dass sie nicht mehr sprossten, ferner durch derbere und dickere Zellmembran und durch den körnigen und verminderten Plasmainhalt (nach mikroskopischen Untersuchungen von NÄGELI). Bei dieser Hefengährung erleidet auch der stickstoffhaltige Bestandtheil der Hefe eine Zersetzung; denn die nach dem Austausche des Rückstandes erhaltene Flüssigkeit besitzt andere Eigenschaften als das Wasser, welches mit frischer Hefe in Berührung gestanden hat. Es giebt beim Erhitzen zum Sieden ein weisses Gerinsel ab, wie geronnenes Eiweiss; giebt mit Barytwasser einen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt, scheidet mit Alkohol eine syrupartige Masse ab und aus der darüber stehenden alkolischen Flüssigkeit scheiden sich weiche perlmutterglänzende Blättchen von *Leucin* ab. Die durch Alkohol gefällte Substanz ist reich an Stickstoff und enthält gewisse Mengen Schwefel, giebt mit stärkerer Kalilauge gekocht nach Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff, und übrigens enthielt der aus Hefenzellen bestehende Rückstand im Mittel nur noch 5,64 p. c. Stickstoff, wogegen man in der frischen Hefe 7,5 p. c. findet. Es ist klar, dass wenn nicht die Cellulose der Hefenzelle es ist, welche das Material zur Alkohol- und Kohlensäurebildung liefert, dass dieses von einem mit dem Zucker identischen oder ähnlich zusammengesetzten Körper stammen muss, der einen Bestandtheil des Zellinhaltes ausmacht; und da dieser Stoff durch Auswaschen der Hefe nicht entziehbar ist, so muss er nothwendig in Form einer festen Verbindung mit einem anderen Körper in der Zelle enthalten sein, welcher reich an Stickstoff und schwefelhaltig ist. Dieser letztere Stoff ist entweder ein Albuminat selbst oder ein den Albuminaten sehr nahe stehender Körper, und dass er von einem Albuminat stamme, darüber kann kein Zweifel sein.

Der Vf. vergleicht nun das Verhalten der Hefe in der Bierwürze, d. i. in einer stickstoffhaltige Verbindungen enthaltenden Flüssigkeit mit dem Verhalten derselben in reiner Zuckerlösung. Ueber ersteres besteht keine Meinungsverschiedenheit: sobald sich in der Bierwürze vollkommene Hefenzellen gebildet haben, beginnt die Zersetzung des Zuckers, neben welcher, und unausgesetzt, bis aller Zucker zersetzt ist, die Hefenbildung fortdauert. Diese Spaltung ist begleitet von einer Zersetzung des Zellinhaltes, welcher stickstoffhaltige Bestandtheile an die gährende Flüssigkeit abgiebt. Diese verliert an stickstoffhaltigen Bestandtheilen, wenn dieselben wieder zu Bestandtheilen der Zellen werden und gewinnt wieder einen Theil davon durch die Zersetzung des Zellinhaltes. Dabei vermehrt sich nach den Erfahrungen in der Bierbrauerei die zugesetzte Hefe um das 18—20fache. Bei der Gährung des Zuckers mit Hefe dagegen kann selbstverständlich keine Vermehrung der Hefe Statt finden, denn es fehlt in dem Zuckerwasser an den zur Ernährung der Hefenzellen nöthigen schwefelhaltigen und stickstoffhaltigen Bestandtheilen. PASTEUR dagegen ist der Ansicht, dass sich auch in letzterem Falle wirkliche Hefe bildet, ja „dass in der Gährung der Zuckerarten bei Gegenwart von Albuminaten sich nicht *mehr*, sondern *eher weniger Hefe bildet als in der Gährung von reinem Zuckerwasser*.“ Zur Begründung seiner Ansicht bezieht sich PASTEUR auf Versuche mit Zuckerwasser, bei welchem zwar keine Vermehrung
nzellen Statt gefunden hatte (in einem Versuche betrug der Verlust 30 p. c., in dem an-
, allein er geht dabei von der Voraussetzung aus, dass der durch Verdampfung der ver-
Flüssigkeit erhaltene feste stickstoffhaltige Rückstand (nach Behandlung desselben mit
schung von Aether und Alkohol zur Entfernung der durch die Gährung entstandenen Bern-
e und des Glycerins) als „lösliche Theile“ der Hefe angesehen werden und daher zu den
en hinzugerechnet werden müsse. Indem er dies thut, erhält er statt des oben erhaltenen
von 33 p. c. einen Ueberschuss von 20 p. c.; allein PASTEUR selbst hat, wie der Verfasser
bt, den Beweis geliefert, dass nicht alle Bestandtheile des Rückstandes, den diese Flüssigkeit
s Abdampfen hinterlässt, Hefenbestandtheile sind. Er beschreibt einen Versuch, in welchem
r Zucker mit Hefe vergähren liess und in der gegohrenen Flüssigkeit die Bernsteinsäure
erin und die extractiven Materien bestimmte. Die verwendete Hefe betrug 1,198 Gr., die
rmaterien (frei von Bernsteinsäure u. Glycerin) 1,150 Gr.; die rückständige Hefe 1,700 Gr.
icht der Extractivstoffe betrug mithin nur 36 Milligr. weniger als das der verwendeten Hefe,
rgiebt sich hieraus ganz von selbst, dass weitaus der grösste Theil dieses Extractivrückstan-
von der Hefe geliefert worden sein konnte; es hätte sonst keine Hefe übrig bleiben können
aber mehr als PASTEUR verwendet hatte, zurück. Hiernach, sowie auch nach den Resul-
r Gährungsversuche von GRAHAM, HOFMANN und REDWOOD, welche der Vf. in diesem Sinne
t, ist es nicht gestattet, die nach der Gährung einer Flüssigkeit bleibenden Extractivstoffe

als Bestandtheile der Hefe in Rechnung zu bringen und sie dem Hefenrückstande zuzurechnen, und es folgt daraus, dass der Verlauf der Gährung von Zuckerwasser mit Hefe und der von Zuckerlösungen, welche stickstoffhaltige, zur Ernährung des Hefenpilzes geeignete Materialien enthalten, in Beziehung auf die Bildung und Vermehrung von Hefenzellen verschieden ist und dass PASTEURS Behauptung, es bilde sich in reinem Zuckerwasser eher mehr Hefe als in dem anderen Falle, noch jeder thatsächlichen Begründung entbehrt.

Allerdings hat auch der Vf. beobachtet, dass, wenn man zu Zuckerwasser, welches 10 p. c. Zucker enthält, weniger als 15—20 p. c. Hefe hinzusetzt, das Gewicht der Hefe nach der Gährung nicht ab-, sondern um 5 oft um 12 p. c. zunimmt. Allein diese Gewichtszunahme beruht auf dem merkwürdigen Verhalten der stickstoffhaltigen Materien, welche die Hefe während der Gährung verliert, als Nährstoffe zur Bildung neuer Hefenzellen dienen zu können. Der Vorgang hierbei ist folgender: Beim Beginnen und einer gewissen Dauer der Gährung tritt ein Theil des stickstoffhaltigen Bestandtheiles des Hefeninhaltes an die Flüssigkeit, welche noch reich an Zucker ist, und die restirende lebende Hefe verhält sich jetzt zu dieser Flüssigkeit wie frische Hefe, die man zur Bierwürze gesetzt hat; sie sprosst und es bilden sich neue Zellen, welche die aufgelöste stickstoffhaltige Materie zur Wiederherstellung des ursprünglichen activen Zelleninhaltes verwenden; indem diese neuen Zellen auf den Zucker wirken, tritt wieder stickstoffhaltige Materie aus und dies kann Monate lang so fort gehen. Mit der Erzeugung frischer Zellen geht die Bildung neuer Zellenwände nebenher, und da diese aus Cellulose bestehen, so vermehrt sich das Gewicht der Hefe um das Gewicht der hinzugekommenen Cellulose. Das Gewicht der Hefen nimmt zu, aber ihr relativer Stickstoffgehalt nimmt ab. Der eben beschriebene Vorgang lässt sich in folgender Weise versinnlichen: Wenn man 1 Liter zehnprocentiges Zuckerwasser mit 15 C.-C. feuchtem Hefenbrei vollständig vergähren lässt und die über der restirenden Hefe stehende klare Flüssigkeit 2—3 mal durch doppelte Filter filtrirt, so ist darin keine Spur einer organisirten Substanz nachweisbar. Wenn jetzt diese Flüssigkeit zur Entfernung des Alkohols zum Sieden erhitzt und eine Stunde lang im Sieden erhalten wird, so bleiben etwa 450—500 C.-C. Flüssigkeit, in welcher, wie erwähnt, der stickstoffhaltige Körper ist, den die Hefe in der vorangegangenen Gährung abgegeben hat. Löst man in dieser Flüssigkeit 30—40 Gr. Zucker auf und setzt, wenn sie bis auf etwa 20° erkaltet ist, eine Spur Hefe hinzu und überlässt sie in einer kleinen Flasche (die mit einer Kautschukkapsel verschlossen und mit einer Gasleitungsröhre versehen ist, die in Wasser taucht) sich selbst, so bemerkt man nach 10 Stunden eine deutliche Gasentwickelung und am Boden einen sichtbaren Absatz von Hefe. Die Gasentwickelung nimmt fortwährend zu und nach 3—4 Tagen beträgt die erzeugte Hefe im feuchten breiigen Zustande 450—600 Milligr. Nach 8—10 Tagen ist der Zucker vollkommen verschwunden. Verfährt man mit dieser Flüssigkeit, die zum zweiten Male gedient hat, wie mit der ersten, d. h. filtrirt man sie von der abgesetzten Hefe, dampft sie wieder zur Hälfte ein, setzt wieder Zucker und eine Spur* Hefe zu, so wiederholt sich dieser Vorgang: es tritt wieder Gährung ein unter Bildung neuer Hefe. In dieser Weise ist es dem Vf. gelungen, in einer und derselben Flüssigkeit viermal nach einander Hefe von voller Wirksamkeit zu erzeugen, die sich also zu Zuckerwasser verhielt wie frische Hefe. Die einzige Vorsicht, welche man hierbei gebrauchen muss ist, dass man nach der Vollendung der ersten und der folgenden Gährungen die abfiltrirte und eingedampfte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt; die gegohrenen Flüssigkeiten sind immer sauer und die vorhandene Säure vermehrt sich absolut in jeder der auf einander folgenden Gährungen und relativ durch die in Folge des Abdampfens wachsende Concentration der Flüssigkeit. — Die Dauer der Gährung bei geringer Hefenmenge oder die sogenannte Nachgährung beruht also darauf, dass der in Folge des Umsatzes in der Hefenzelle an die Flüssigkeit getretene stickstoff- und schwefelhaltige Bestandtheil derselben, der für sich das Vermögen nicht hat, den Zucker in Kohlensäure und Alkohol zu spalten, dieses Vermögen wieder gewinnt, und dies geschieht dadurch, dass er als Nährstoff zur Erzeugung neuer Hefenzellen dient und in der Zelle selbst die Form der Verbindung wieder gewinnt, in welcher er die Zersetzung des Zuckers hervorbringt. Während der Gährung tritt in den Hefenzellen

---

* Der Vf. nahm dazu Hefenbrei von der Grösse eines Stecknadelkopfes, vertheilte denselben in 10 C.-C. Wasser und wendete hiervon 1 C.-C. an.

eine Theilung des stickstoffhaltigen Zelleninhaltes ein, ein Theil desselben bleibt in der unwirksam gewordenen Hefe in unlöslichem Zustande zurück, und dies ist der Grund, warum die Wirkung der Hefe zuletzt eine Grenze hat.

Des Vf's. Ansicht über die Wirkungen der Hefe ist nach allem diesen, wenn man von blossen Meinungen absieht, folgende: Die Hefe besteht aus Pflanzenzellen, die sich in einer Flüssigkeit entwickeln und vermehren, welche Zucker und ein Albuminat oder einen von einem Albuminat stammenden Körper enthält; die Hauptmasse des Zellinhaltes besteht aus einer *Verbindung von einem stickstoff- u. schwefelhaltigen Körper mit einem Kohlenhydrat oder Zucker.* In der Hefe tritt, von dem Momente an, wo sie sich fertig gebildet hat und in reinem Wasser sich selbst überlassen wird, *eine moleculare Bewegung ein, die sich in der Umsetzung der Bestandtheile des Zellinhaltes äussert. Das in derselben enthaltene Kohlenhydrat (oder Zucker) zerfällt in Kohlensäure und Alkohol und ein kleiner Theil seines schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheiles wird löslich und behält die in ihm eingetretene Molecularbewegung in der Flüssigkeit bei; infolge derselben hat dieser Stoff das Vermögen, Rohrzucker in Traubenzucker überzuführen; wenn einer Mischung von Hefe und Wasser Rohrzucker zugesetzt wird, so tritt zunächst dessen Umwandlung in Traubenzucker ein und die durch die Zellenwand der Hefe eindringenden Zuckertheilchen verhalten sich in der Zelle selbst wie der Zucker oder das Kohlenhydrat, welches ein Bestandtheil des Zelleninhaltes ist. Sie zerfallen infolge der auf sie einwirkenden Thätigkeit in Alkohol und Kohlensäure (oder Bernsteinsäure, Glycerin und Kohlensäure): es tritt, wie man alsdann sagt, die Gährung des Zuckers ein.* Die Bedeutung des Pflanzenorganismus für die Gährung scheint also nur darin zu liegen, *dass durch dessen Vermittelung ein Albuminat und Zucker in der Flüssigkeit, in welcher allein sie als Bestandtheile des Pilzes eine Wirkung auf den Zucker äussern, zusammentreten können; wenn der Pilz nicht mehr wächst, so löst sich das Band, welches die Bestandtheile des Zelleninhaltes zusammenhält und es ist die in demselben eingetretene Bewegung, durch welche die Hefezelle eine Verschiebung oder Spaltung der Elemente des Zuckers und anderer organischer Molecüle bewirken.*

Der Vf. berührt auch noch die Untersuchungen Pasteurs, nach denen Hefe in Mischungen aus weinsaurem Ammoniak, Zucker und den Aschenbestandtheilen der Bierhefe Gährung hervorruft und sich darin entwickelt. Diese Thatsache wäre insofern von hoher physiologischer Bedeutung, weil sie darthun würde, dass der Hefenpilz, der, wie andere Schmarotzer, nach den bestehenden Ansichten zu seiner Fortpflanzung ausser Phosphaten ein Albuminat oder einen davon abgeleiteten Stoff braucht, seine stickstoffhaltige Substanz aus Ammoniak zu bilden im Stande wäre. Allein der Vf. bezweifelt die Beweiskraft der Pasteur'schen Untersuchungen, einmal, weil bei einer derartigen directen Umwandlung des Ammoniaks in Albuminat, was doch nur unter Vermittelung des Zuckers geschehen könnte, keine Entwickelung von Sauerstoff beobachtet wird, und dann weil möglichenfalls die Pasteur'schen Versuche auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sein dürften. Nimmt man (wie Liebig schon früher, *Ann. Chem. Pharm. LI. 287* gethan) an, dass die Entstehung von Proteïn aus Ammoniak und Zucker nach folgender Gleichung

$$\left.\begin{array}{lll}\text{Zucker} & C_{48}H_{48}O_{48} & \\ \text{Ammoniak} & H_{18} & N_6 \\ \hline & C_{48}N_6H_{66}O_{48} & \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll}\text{Proteïn} & C_{48}N_6H_{36}O_{14} \\ \text{Sauerstoff} & O_4 \\ \text{Wasser} & H_{30}O_{30} \\ \hline & C_{48}N_6H_{66}O_{48}\end{array}\right.$$

stattfindet, so müsste dabei freier Sauerstoff auftreten. Der Hefepilz entwickelt sich aber beim völligen Abschlusse des Lichtes und bis jetzt ist eine Ausscheidung von Sauerstoff bei Pilzen noch niemals wahrgenommen worden. — Der Versuch, auf welchen Pasteur seine Ansichten von der Gährung der Weinsäure stützte, war folgender: 10 Grm. Zucker, 100 C.-C. Wasser, 1,100 Grm. weinsaures Ammoniak und 0,075—0,080 Hefeasche wurden mit einer Spur Hefe versetzt; nach einigen Stunden trat Kohlensäureentwickelung ein, der Zucker wurde zersetzt und die Hefe vermehrt; es waren verschwunden 0,0062 Grm. Ammoniak (25,2 Milligrm. Stickstoff) und die erzeugte

Hefe wog 0,043 Grm., welche den Stickstoff des Ammoniaks, d. i. über 11 p. c. Stickstoff enthalten musste. Pasteur hat den Verlauf dieses Versuches sehr genau beschrieben und man kann, wie der Vf. glaubt, mit ziemlicher Sicherheit darnach annehmen, dass sich im Wesentlichen keine Alkoholgährung, sondern eine wahre Milchsäuregährung eingestellt hatte. Auch der Vf. hat diesen Versuch viele Male mit grösster Sorgfalt wiederholt und bis auf die Bildung und Vermehrung der Hefe nahe die nämlichen Resultate wie Pasteur erhalten. Die einzige Veränderung, welche er mit den Mischungen vornahm, bestand darin, dass er die Flüssigkeiten zum Sieden erhitzte u. in dem Gefässe erkalten liess, ehe die Hefe zugesetzt wurde. In einem anderen Falle nahm er Zucker, der vorher auf 160° erhitzt worden war, bei welcher Temperatur er bekanntlich sein Gährungsvermögen nicht verliert; er fand dass sich nach 12 Stunden etwas Kohlensäure entwickelt und dass der Zucker zum Theil in eine organische Säure übergeht, deren Natur er nicht weiter bestimmt hat. Es wurden von einer dieser Mischungen 25 C.-C. abdestillirt und das spec. Gew. des Destillats = 0,99968 gefunden. Auch erwies die sehr empfindliche Probe von Lieben die Gegenwart von etwas Alkohol. Hiernach findet unzweifelhaft eine Zersetzung statt; doch ist die Alkoholbildung wahrscheinlich nur der zugesetzten Hefe zuzuschreiben. Der ganze Verlauf der Gährung hat keine Aehnlichkeit mit der, die sich in einer Zuckerlösung einstellt, welcher man soviel stickstoffhaltige Materie zugesetzt hatte, als dem Stickstoffgehalte von 0,100 Grm. neutralen, weinsauren Ammoniaks = 15,2 Milligrm. Stickstoff entspricht. In einer Mischung z. B. von 100 C.-C. Zuckerwasser, in welcher 5 Grm. Zucker und 10 C.-C. einer Abkochung von frischer Hefe, tritt nach Zusatz einer Spur Hefe nach 8 Stunden eine deutliche Gährung ein. Es entwickeln sich unausgesetzt langsam auf einanderfolgende Blasen von kohlensaurem Gase und der Boden bedeckt sich mit einer deutlichen sehr weissen Schicht von Hefe, deren Höhe zunimmt bis aller Zucker zersetzt ist. — Pasteur hat den Absatz, den er bei seinem Versuche erhalten hatte, allerdings gewogen, ob aber die erhaltenen 43 Milligrm. *echte Bierhefe* gewesen sind, dafür hat er keine Beweise beigebracht; er hätte diesen Absatz mit Zuckerwasser in Berührung bringen müssen, um zu zeigen, dass derselbe in der That aus Torvula cerevisiä bestand; der Zucker hätte damit in Gährung versetzt werden müssen. Ferner fällt es auf, dass Pasteur Bierhefe erzeugt haben will in Mischungen, die keinen Schwefel enthalten. Schwefelfreie Bierhefe giebt es nicht, ihr Hauptbestandtheil ist eine stickstoffhaltige Substanz, welche eben so viel oder etwas mehr Schwefel als das Casein enthält. Nun enthalten aber weder Zucker noch weinsaures Ammoniak Schwefel u. auch die Hefenasche ist in der Regel ganz frei davon; aber selbst wenn letztere eine bemerkliche Menge Schwefelsäure enthielte, so wäre die Annahme, dass der Pilz die Fähigkeit besässe, die Schwefelsäure zu zerlegen, doch nur in dem Falle zulässig, wenn der Beweis klar vorläge, dass sich in Pasteur's Mischungen wirkliche Bierhefe erzeugen liesse. Gelänge dies, so wäre eine überaus wichtige Thatsache im Bereiche der Pflanzenphysiologie festgestellt; denn es hätte dann der Pilz die Fähigkeit, die Schwefelsäure zu zerlegen und aus dem Schwefel derselben, dem Ammoniak und den Elementen des Zuckers oder der Weinsäure ein Albuminat zu erzeugen, eine Fähigkeit, von der man bis jetzt geglaubt hat, dass sie nur den grünen Pflanzen unter der Mitwirkung des Lichtes zukomme. Endlich kann die Thatsache, dass Pasteur in der gegohrenen Flüssigkeit weniger Ammoniak gefunden hat, als zugesetzt worden war, nicht als ein Beweis dafür gelten, dass dieses Ammoniak als Nährstoff zur Hefenbildung gedient hat; denn in keinem einzigen Falle ist von Pasteur die Bildung oder Vermehrung *echter Hefe* in Folge des Ammoniakzusatzes zu einer gährenden Flüssigkeit constatirt worden. (Die Industrie würde sich nach Liebig dieser Thatsache bald bemächtigen, allein bis jetzt hat sich in der Fabrication von Presshefe nichts geändert.) Pasteur hat zur Bestimmung des Ammoniaks seine Flüssigkeiten mit gebrannter Magnesia gekocht; hierzu bemerkt Liebig, dass er selbst häufig beim Austreiben von Ammoniak aus gegohrenen Flüssigkeiten durch Kochen mit gebrannter Magnesia weniger Ammoniak erhalten hat, als in der Flüssigkeit vorhanden gewesen; dieses fehlende Ammoniak habe sich aber in der rückständigen Magnesia wiedergefunden und offenbar hatte sich phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gebildet infolge der Anwesenheit von löslichen Phosphaten, welche in gegohrenen Flüssigkeiten niemals fehlen.

Was aus dem Stickstoffe der Hefe bei der Gährung wird, darüber hat sich Pasteur dahin ausgesprochen, dass sich auf Kosten der Hefe nicht die kleinste Menge Ammoniak bildet (wogegen er an einem anderen Orte angiebt, dass ein Liter Wasser, welches die löslichen Bestandtheile der Hefe enthielt, ihm 0,038 Grm. Ammoniak geliefert hat.). Vf. findet, dass alle gegohrenen Flüssigkeiten Ammoniak enthalten, doch nur in sehr geringen Mengen; der Stickstoff scheint in einer anderen Form, z. Th. in der von organischen Basen auszutreten. Leucin konnte nicht nachgewiesen werden; Trimethylamin ist schon früher von Ludwig gefunden worden und ebenso hat Oser als constantes Product der Alkoholgährung einer sehr merkwürdige sauerstoffreie und stickstoffreiche organische Base beschrieben.

(Schluss folgt.)

Ueber einige Derivate des Oxysulphobenzids,

von

J. Annaheim.

Zur Darstellung des Oxysulphobenzids bedient sich der Vf. der von Glutz (*C.-Bl. 1869. 403*) angegebenen Methode, welche er folgenderweise abändert. Man mische in einem Kolben einen Theil englischer Schwefelsäure mit einem Theile geschmolzenen Phenol, wobei unter blassröthlicher Färbung eine Temperaturerhöhung bis auf 120° stattfindet und erhitzt die Mischung im Oelbade 5—6 Stunden lang auf 190—195°, bei welcher Temperatur die Masse allmälig zu sieden anfängt. In dem Maasse, wie die Bildung des Oxysulphobenzids fortschreitet, färbt sich die Flüssigkeit immer dunkler und nimmt schliesslich eine tief purpurrothe Färbung an. Man lässt erkalten und giesst den zähen Kolbeninhalt unter fortwährendem Umrühren in das 2—3fache Volumen Wasser. Nach sehr kurzer Zeit, oft schon nach 2—3 Minuten, beginnt die Ausscheidung des Oxysulphobenzids in Form sehr schöner, blassröthlicher Krystalle. Man lässt etwa 12 Stunden lang stehen und reinigt das so erhaltene Product nach dem von Glutz angegebenen Verfahren. Vf. erhielt nach dieser Methode 19—20 p. c. des angewandten Phenols, während Glutz nur 10—12 p. c. gewann.

Aethyloxysulphobenzid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4.OC_2H_5\\C_6H_4.OC_2H_5\end{matrix}\right\}SO_2$, wird durch Behandlung äquivalenter Mengen von Oxysulphobenzid und Jodäthyl mit alkalischer Lauge erhalten nach:

$$(C_6H_4OH)_2SO_2 + 2C_2H_5J + 2KOH = (C_6H_4OC_2H_5)_2SO_2 + 2KJ + 2H_2O.$$

Man mischt 3 Th. Jodäthyl mit $1^1/_2$ Th. Oxysulphobenzid und 1 Th. Kali in 3—4 Th. Alkohol gelöst und erhitzt am Rückflusskühler etwa eine Stunde lang zum Sieden. Dann giesst man Wasser zu, worauf sich alles Aethyloxysulphobenzid krystallinisch abscheidet, filtrirt, wäscht mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser und krystallisirt aus heissem Alkohol um (gef. 62,77 C, 6,36 H, 10,55 S; ber. 62,74 C, 5,88 H, 10,45 S). Weisse glänzende Krystallblättchen, unlöslich in Wasser und alkalischen Lösungen, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol; schmilzt bei 159° zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer weissen Krystallmasse.

Nitroäthyloxysulphobenzid, $(C_6H_3.NO_2.OC_2H_5)_2SO_2$, entsteht aus der vorigen Verbindung durch Behandlung mit rother rauchender Salpetersäure, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in Aether und heissem Alkohol, aus letzterem in prachtvoll glänzenden, grünlich weissen Blättchen krystallisirend.

Tetrachloroxysulphobenzid, $(C_6H_2.Cl_2.OH)_2SO_2$, entsteht durch Behandlung von Oxysulphobenzid mit Salzsäure und chlorsaurem Kali. Ein inniges Gemenge von 1 Thl. Oxysulphobenzid und 2 Thl. chlorsaurem Kali wird in einem geräumigen Kolben allmälig mit einer 120 bis 150fachen Menge concentrirter Salzsäure übergossen. Nach etwa einer Stunde filtrirt man, wäscht den Rückstand anfangs wiederholt mit kaltem Wasser und dann einige Mal mit kaltem Alkohol, löst die rückständige weisse pulverige Masse in heissem Alkohol von 90 p. c. und setzt zur Lösung das gleiche Volumen heissen Wassers. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Verbindung krystallinisch ab und wird durch nochmaliges Umkrystallisiren hinreichend rein erhalten (gef. 37,23 C, 1,80 H, 8,11 S, 36,66 Cl; ber. 37,11 C, 154 H, 8,24 S, 36,59 Cl. Bildet entweder kurze dicke, farblose, durchsichtige Prismen (aus der alkoholischen Lösung ohne Zusatz von Wasser langsam krystallisirt) oder weisse glänzende Krystallnadeln (aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser erhalten); unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol, ebenso auch in Alkalien; schmilzt bei 288—289° zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten in langen Nadeln. (*J. pr. Ch.* [2] *I. 14.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 47. **Chemisches Central-Blatt.** 23. November 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Reitlinger und **Kuhn**, Spectra negativer Elektroden u. lange gebrauchter Geissler'scher Röhren. *(Wien. Sitzungsber. LXI. 408; C.-Bl. 1870. 689.)* — Chemische Wirkungen des Lichts in der Färberei. *(Muster-Ztg. XIX. 336.)* — **D. Laschinoff**, Eine zweckmässige Abänderung der Bunsen'schen Kette. *(Polyt. J. CXCVIII. 123.)* — **F. Stolba** schreibt den *Gewichtsverlust*, welchen er an *Platintiegeln* bei anhaltendem Glühen beobachtete (0,016 Grm. in 12 St.), der Bildung und Verflüchtigung von Kohlenstoffplatin zu; je rauher die Oberfläche, desto leichter bildet sich die Verbindung. *(Polyt. J. CXCVIII. 177.)* — **Lagillardais'** selbstthätiger Heber. *(Les Mondes XXIII. 436; Polyt. Journ. CXCVIII. 126.)* — **v. Schwind** beschreibt einen *Apparat zur Auslaugung*. Derselbe besteht aus einem trichterförmigen Kasten mit steilen Wänden, der durch eine senkrechte, nicht ganz herabreichende Wand in zwei Abtheilungen getheilt ist. In das eine Fach wird die Substanz geschüttet, welche durch einen von unten aufsteigenden u. oben abfliessenden Wasserstrom ausgelaugt werden soll u. durch das andere Fach die ausgelaugte Substanz von unten herauf herausgeholt. *(Polyt. Journ. CXCVIII. 127.)*

Th. Bolas und **Ch. E. Groves**, Vierfach-Bromkohlenstoff. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 60; C.-Bl. 1870. 482.)* — **L. Henry**, Allgemeine Methode zur Darstellung chlor- und bromhaltiger organischer Verbindungen. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 12; C.-Bl. 1870. 465.)* — **A. W. Hofmann**, Beobachtungen vermischten Inhalts. *(Berl. Monatsb. 1870. 596; C.-Bl. 1870. 609. 611. 612. 614.)* — **M. Prudhomme**, Einwirkung des Acetylens auf das essigsaure Chlor. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 121; C.-Bl. 1870. 387.)* — **Ph. de Clermont**, Oktylglykol und Oktylchlorhydrin. *(Ann. ch. Pharm. CLVI. 118; C.-Bl. 1870. 354.)* — **Barth**, Isomere Kresole. *(Wien. Sitzungsber. LXI. 476; C.-Bl. 1870. 323*. 599.)* — **K. Kraut** hat die Formel des *Saliretins* zu $ϴ_{14}H_{14}ϴ_3$ festgestellt. Das S. wurde in folgender Weise dargestellt. Zerriebenes Salicin wurde unter Erwärmen in Salzsäure von 1,125 Dichte gelöst, die Lösung auf 80° erwärmt und der Brei in viel Wasser gegossen, das ausgeschiedene S. chlorfrei gewaschen, in mässig verdünntem Weingeiste gelöst und das Filtrat in viel Salzwasser gegossen, wobei das S. in käsigen Flocken schnell zu Boden fällt, während Wasser allein blos trübt. Das so erhaltene S. ist ein gelbliches oder röthlich gelbes Pulver, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure selbst bei 200° kein Wasser verliert, bei 200° aber zusammensintert und braun wird. Es löst sich in wasserhaltigem Alkohol, u. wenn bei seiner Darstellung 80° eingehalten wurde, auch fast vollständig in absolutem Alkohol; wurde das Salicin bei 40° zersetzt, so gab die weingeistige Lösung des Saliretins mit absolutem Alkohol einen Niederschlag, der sich aber in Zusammensetzung und Eigenschaften nicht vom Saliretin unterschied. Vf. hält das Saliretin, der Salicylosalicylsäure $Hϴ.ϴ_6H_4.ϴϴ.ϴ.ϴ_6H_4.ϴϴ.ϴH$ entsprechend, für *Saligenosaligenin*, $Hϴ.ϴ_6H_4.ϴH_2.ϴ.ϴ_6H_4.ϴH_2.ϴH$. Das S. wird auch aus seinen alkalischen Lösungen durch Salzwasser gefällt; der mit Salzwasser gewaschene Niederschlag enthielt (nach Abzug des Kochsalzes) viel weniger Natron, als

der gesättigten oder halbgesättigten Natronverbindung entsprechen würde. Durch Uebermangansäure kann aus dem S. weder salicylige (ebenso wenig wie nach Piria durch Chromsäure) noch Salicylsäure oder sonst ein wohl charakterisirtes Product erhalten werden. Die von Beilstein und Seelheim aus Saligenin durch Essigsäureanhydrid oder Jodäthyl erhaltenen Producte ist Vf. geneigt für *Heptasaligenosaligenin*, das von Gerhardt mit Schwefelsäure dargestellte Saliretin für *Trisaligenosaligenin* zu halten. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 123.)* — ***H. Schiff**, Zur Constitution des Phloridzins. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 1;* vergl. *C.-Bl. 1870. 40.)* — **A. W. Hofmann**, Ueber die aromatischen Cyanate. *(Berl. Monatsb. 1870. 576; C.-Bl. 1870. 484.)* — ***Cl. Winkler**, Beiträge zur Chlorometrie. *(Polyt. J. CXCVIII. 143.)* — **R. Wagner** berichtet über die *Gewinnung von Jod aus Chilisalpeter*, dass in Tarapaca täglich 40 Kgrm. Jod erhalten werden. Nach der Vorschrift von Thiercelin versetzt man in der Fabrik der Société Nitrière die Mutterlaugen von der Raffination des Rohsalpeters mit schwefliger Säure und saurem schwefligsauren Natron, worauf alles Jod niederfällt: $5SO_2 + JO_5 = 5SO_3 + J$; $5SO_2 + NaO\,JO_5 = NaO\,SO_3 + 4SO_3 + J$ Man lässt das gefällte Jod auf einer Schicht Quarzsand abtropfen und bringt es dann mit einem irdenen Löffel in einen dickwandigen Kasten aus Gyps, um es von der noch übrigen Feuchtigkeit zu befreien. Dieses Jod enthält noch etwas Wasser und viel Salze, und kommt entweder sofort in den Handel oder wird vorher sublimirt. In neuester Zeit giebt Thiercelin der salpetrigen Säure als Reductionsmittel den Vorzug; sie wird durch Anzünden eines Gemenges von 5 Thl. Natronsalpeter und 1 Thl. Kohle erhalten. Der so gewonnene Niederschlag enthält gegen 80 p. c. Jod. *(Jahresber. 1869. 221; Polyt. J. CXCVIII. 175.)* — **Ulex**, *Nachweis von Schwefel im Leuchtgase.* Eine Platinschale, in welcher man über Gas etwa 1/2 Liter Wasser abgedampft hat, beschlägt sich aussen mit conc. Schwefelsäure; der weisse Anflug, welchen Gascylinder zeigen, oder die Fenster von Zimmern, in welchen lange Gas gebrannt hat, besteht aus schwefelsaurem Ammoniak. Die Schwefelsäure stammt vom Schwefelkohlenstoffgehalte des Leuchtgases. *(J. f. Gasbel. 1870. 531; Polyt. C.-Bl. 1870. 1449.)* — **H. Schwarz** versuchte, aus Magnesit von Mahrenberg in Steiermark nach Sorel *Magnesiacäment* darzustellen; der gebrannte Magnesit verhärtete aber nicht mit Chlormagnesium. Dieser Magnesit bestand aus 92,52 kohlens. Magnesia, 3,55 kohlens. Kalk, 3,79 kohlens. Eisenoxydul und 0,14 Sand, während der Frankensteiner Magnesit, welcher aus 98,47 kohlens. Magnesia und 1,53 kieselhaltigem Gesteine (Serpentin) besteht und fast völlig frei von Kalk und Eisen ist, schnell Cäment gab. Der Gehalt an Kalk und Eisen im Mahrenberger Magnesit ist aber nicht die Ursache seines abweichenden Verhaltens; denn sowohl Magnesit von Friedau (mit 2,38 p. c. Kalk und 0,43 Eisen im gebrannten Präparate) als Frankensteiner, mit kohlens. Kalk und Eisen versetzter Magnesit gaben guten Cäment. Der Magnesit von M. ist aber krystallinisch, während die beiden anderen Sorten amorph sind. Ein Unterschied in der Dichte zwischen dem Magnesit von Mahrenberg und von Frankenstein fand nicht statt. *(Polyt. J. CXCVIII. 154.)* — Nach **F. Stolba** *krystallisirt chlorsaures Kali* auch nach dem Schmelzen; die Krystallblättchen, welche man erhält, wenn man die erstarrte Decke des geschmolzenen Salzes durchstösst und das noch Flüssige abgiesst, scheinen dieselbe Form zu besitzen, wie die aus wässriger Lösung. *(Polyt. J. CXCVIII. 179.)* — **H. Schwarz** hat die *Zersetzung des Chlorkaliums durch schwefelsaure Magnesia* untersucht. Beim Abdampfen einer Lösung gleicher Aeq der Salze krystallisirte zuerst $KOSO_3 + MgOSO_3 + 6HO$, beim Auflösen dieses Salzes in einer ungenügenden Menge Wasser blieb reines schwefelsaures Kali ungelöst, aus der Lösung krystallisirte zuerst das erwähnte Doppelsalz, dann ein Salz von der Zusammensetzung $KOSO_3 + 2MgOSO_3 + 14HO$; die von dem ersten Doppelsalze abgegossene Flüssigkeit lieferte ein Salz, welches annähernd die Zusammensetzung $2KOSO_3 + 2KCl + MgCl + 7HO$ oder $KOSO_3 + MgOSO_3 + 6HO + KaCl$ besass. *(Polyt. J. CXCVIII. 159.)*. — **Joh. Weineck** hat ein *phosphorsaures Kupferoxyd-Natron* analysirt, welches bereits von Rammelsberg *(Poggend. Ann. LXVIII. 383)* dargestellt, in dem aber der Natrongehalt übersehen worden war. Nach der Vorschrift von R. wurden 3 Aeq. schwefelsaures Kupferoxyd mit 2 Aeq. phosphorsaurem Natron in heisser Lösung gemischt und der Niederschlag völlig ausgewaschen. Das Filtrat war farblos, reagirte stark sauer und enthielt Phosphorsäure; durch wenig schwefelsaures Kupferoxyd entstand in demselben ein Niederschlag. Das bei 100—110° getrocknete Salz enthielt auf 4 Aeq. Phosphorsäure 9 Aeq. Kupferoxyd u. 2 Aeq. Natron (gef. 38,32 p. c. PO_5, 46,45 CuO, 8,84 NaO, 6,75 HO). Vf. glaubt das Salz für ein Gemisch zweier oder mehrerer Verbindungen erklären zu dürfen. Auch vermuthet Vf., dass die übrigen, von R. dargestellten Phosphate, sowie alle phosphorsauren Salze überhaupt, welche mit phosphorsaurem Natron dargestellt wurden und bei denen man sich nicht von der Abwesenheit des Natrons überzeugt hat, möglicher Weise Natron enthalten. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 57.)* — **H. Teichmann**, Ueber *Nickeloxydulhydrat.* Aus siedenden Lösungen mit Kali oder Natron gefälltes Nickeloxydulhydrat hält hartnäckig kleine Mengen Säure (Schwefels., Salzs.) zurück, die sich durch Waschen mit heissem Wasser nicht entfernen lassen; nur das aus dem salpetersauren Salze dargestellte wurde säurefrei erhalten. Reines Nickeloxydulhydrat erhält man aber, wenn man den Niederschlag erst mit kaltem

Wasser wäscht bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, dann mit ammoniakhaltigem Wasser, welches das beigemengte Nickelsalz entfernt, endlich mit heissem Wasser, zur Beseitigung etwa noch vorhandenen fixen Alkalis. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 17.)* — **H. Schwarz** hat die jetzt übliche Methode der *Darstellung von chromsaurem Kali* geprüft. Nach derselben wird ein inniges Gemenge von Chromeisenstein und Kalk mit einer heissen conc. Lösung von schwefelsaurem Kali in Formen gebracht, die Stücke im Flammenofen mit oxydirender Flamme behandelt, die zerkleinerte Masse ausgekocht und die Lösung mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass saures Chromsalz entsteht, das beim Erkalten auskrystallisirt. Beim Glühen von $^1/_2$ Aeq. Chromoxyd mit 1 Aeq. Kalk und 1 Aeq. schwefelsaurem Kali über der Gasflamme gingen nur 38 p. c. des Chromoxydes in Säure über; durch Glühen in der Muffel bei mässiger Rothgluth 71,8 p. c. Beim Glühen eines befeuchteten Gemenges von 1 Aeq. Chromoxyd mit 2 Aeq. Kalk allein in der Muffel wurden 85 p. c. des Oxyds in Säure verwandelt (beim Glühen des trocknen Gemenges nur 79 p. c.) Das schwefelsaure Kali wirkt vielleicht erst bei Auflösen des Kalkes durch Bildung von schwefelsaurem Kalk, und man könnte daher den chromsauren Kalk durch saures schwefelsaures Kali zersetzen. Vielleicht liesse sich der chromsaure Kalk in der Färberei statt des chromsauren Kalis anwenden. *(Polyt. J. CXCVIII. 151.)* — **E. A. Schmidt** fand das *chromsaure Nickeloxydul*, in Uebereinstimmung mit Freese *(C.-Bl. 1870. 487)*, lufttrocken zusammengesetzt: $3NiO,CrO_3 + 6H_2O$; dieses drittelsaure Salz entsteht jedoch nur bei Ueberschuss von Nickeloxydul; beim Vermischen von 2 Mol. schwefels. Nickeloxydul mit 1 Mol. neutralem chroms. Kali fällt es sofort als braunrothes, völlig amorphes Pulver unter Bildung von saurem chroms. Kali und schwefels. Nickeloxydul-Kali, $NiO_3SO_3,K_2OSO_3 + 6H_2O$, das sich aus dem Filtrate in wohl ausgebildeten blaugrünen, säulenförmigen Krystallen abscheidet. Wendet man auf 2 Mol. neutrales chroms. Kali 1 Mol. schwefels. Nickeloxydul an, so entsteht $5NiO.2CrO_3 + 12H_2O$, welches dieselbe Färbung besitzt wie das drittelsaure Salz. Bei 4 Mol. chroms. Kali auf 1 Nickelsalz entsteht $2NiO.CrO_3 + 6H_2O$. Wurde noch mehr chromsaures Kali (10 und 12 Mol.) angewendet, so bildeten sich Gemenge von $^1/_2$ und $^2/_5$ chroms. Salz; das $^2/_5$ saure Salz selbst lässt sich als eine moleculare Vereinigung des $^1/_2$ u. $^1/_3$ sauren Salzes betrachten. Schon geringe Mengen Ammoniakflüssigkeit lösen das noch feuchte basische Nickelchromat, ohne dass sich jedoch, wie Malaguti und Sarzeau angaben, mehr als Spuren eines krystallinischen Pulvers abscheiden. *Chroms. Nickeloxydul-Ammoniak*, $NiOCrO_3, 6NH_3$, erhält man jedoch leicht, wenn man noch feuchtes Nickelchromat mit Ammoniak zu einem dünnen Brei anrührt und so lange mit Ammoniakgas behandelt, bis die braune Farbe völlig verschwunden ist, wobei sich reichlicheMengen des Salzes als gelblich grünes krystallinisches Pulver abscheiden, die man mit wenig ammoniakhaltigem Wasser abspült und unter Vermeidung von Wärme abpresst. In Lösung geht dabei Nickeloxydul-Ammoniak, aus dem man noch mehr Krystalle des Salzes erhalten kann, wenn man in dieselbe einige Krystalle von chromsaurem Ammoniak legt; in wohlausgebildeten gelbgrünen dichroitischen Prismen scheidet sich das Salz aus, wenn man die ammoniakalische Lösung des basischen Nickelchromats mit Alkohol schichtet. An der Luft erleiden sie unter theilweisem Verluste von Ammoniak eine Farbenveränderung. — Das Chrom wurde vom Nickel durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und etwas Salpeter getrennt, die Schmelze ausgelaugt und im Filtrate die Chromsäure als Chromoxyd bestimmt, das auf dem Filter gebliebene Nickeloxydul dagegen gelöst und mit Natronhydrat gefällt. Man kann auch das Nickelchromat in wenig verdünnter Schwefelsäure lösen und die Lösung, ohne sie vorher zu verdünnen, mit möglichst conc. Natronlauge fällen; aus verdünnten Lösungen werden leicht Spuren Chrom mit gefällt. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 19.)* — **O. Popp**, Ueber *chromsaures Chromoxyd*. Unterschwefligsaures Natron giebt mit saurem chromsauren Kali einen braunen wolkigen Niederschlag von chromsaurem Chromoxyd, nach $2(KO,2CrO_3) + NaO,S_2O_2 = KOCrO_3 + Cr_2O_3,CrO_3 + KO,SO_3 + NaO,SO_3$, oder, mit vorläufiger Bildung von Unterschwefelsäure, nach $2(KO,2CrO_3) + NaO,S_2O_2 = KO,CrO_3 + Cr_2O_3,CrO_3 + NaO,S_2O_5 + KO$. Hydratisches Cr_2O_3,CrO_3 erhält man langsam, wenn die Zersetzung in der Kälte erfolgt und der Niederschlag nicht zu lange ausgewaschen wird; dagegen entsteht $2Cr_2O_3,CrO_3 + 9aq$, wenn die Zersetzung in der Hitze vorgenommen und der Niederschlag so lange ausgewaschen wird, bis das Waschwasser nicht mehr gelb abläuft. Gewöhnlich erhält man Gemenge beider Verbindungen. Das chromsaure Chromoxyd ist, in gelinder Wärme getrocknet, ein leichtes voluminöses, tief gelbbraunes Pulver; es löst sich, besonders beim Erwärmen, leicht in verdünnter Schwefel- u. Salzsäure mit intensiv grüner Farbe, schwerer in verdünnter Essigsäure; Salpetersäure löst es mit tief brauner Farbe, conc. Salzsäure beim Erwärmen unter Chlorentwickelung; Ammoniak fällt aus den Lösungen in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure grünes Chromoxyd, während Ammoniumchromat und gewöhnlich etwas Chromoxyd gelöst bleiben. Beim Erhitzen im Platintiegel giebt es erst das Hydratwasser ab und verwandelt sich dann unter heftigem Glühen unter Sauerstoffentwickelung in reines Chromoxyd. *(a. a. O. 90.)* — Nach **F. Stolba** schmilzt *Kieselfluorkalium vor dem Löthrohre* sehr leicht zu einer klaren Perle, die in der Kälte emailartig wird; bei längerer und stärkerer Erhitzung verflüchtigt

sich Fluorkieselgas und die kleiner gewordene Perle ist auch nach dem Erkalten klar; sie ist zerfliesslich und besteht aus Fluorkalium und kieselsaurem Kali. Gegen die meisten färbenden Metalloxyde verhält sich diese Perle wie Borax oder Phosphorsalz, nur einige, wie Titansäure und Wolframsäure geben keine Färbung, was zur Erkennung dieser dienen könnte. Das Kieselfluornatrium dagegen liefert keine zuletzt klare Perle. *(Polyt. Journ. CXCVIII. 178.)* — **F. Stolba** fand in einem *Alabasterglase* 82,3 p. c. Kieselsäure, 3,2 Thonerde, 3,3 Kalk, 5,66 Kali, 5,60 Natron; abwesend waren Fluor, Zinnoxyd, Phosphorsäure, Arsensäure. Die Trübung und die grosse Härte des Glases scheint durch den ungewöhnlich hohen Gehalt an Kieselsäure bedingt zu sein; Kali und Natron hat man gleichzeitig zugesetzt, wahrscheinlich um das Glas leicht flüssig zu machen. Der Gehalt an Thonerde stammt, wegen der Abwesenheit von Fluor, nicht von zugesetztem Kryolith, sondern wahrscheinlich vom Glashafen. *(Polyt. J. CXCVIII. 178.)*

F. Wöhler hat den *Pyrosmalith* untersucht. Das Mineral war grossblättrig, vollkommen spaltbar, theils lichtbräunlich, theils bräunlich-grün. Das Pulver hatte nur einen Schein ins Bräunliche. Beim Glühen in einer Röhre gab es salzsäurehaltiges Wasser ab und wurde braun. Das in feinen Körnchen eingewachsene Magneteisenerz wurde durch den Magnet ausgezogen, der mechanisch nicht trennbare Kalkspath durch verdünnte Salzsäure entfernt. Die Analyse des bei 100° getrockneten Minerals führte zu der Formel $(Fe_2Cl_3 + \dot{F}e_2O_3) + \left\{\begin{matrix}\dot{F}e_{10}\\ \dot{M}n_{10}\end{matrix}\right\}\ddot{S}i_{20} + 8\dot{H}$. (Gef. 36,42 p. c. SiO_2, 22,91 FeO, 22,52 MnO, 5,10 Fe_2O_3, 9,73 Fe_2Cl_3, 3,32 HO; ber. 36,83 SiO_2, 22,09 FeO, 21,79 MnO, 4,91 Fe_2O_3, 9,97 Fe_2Cl_3, 4,41 HO.) *(Ann. Ch. Ph. CLVI. 85.)* — **Kletzinsky** hat im Idrianer Korallenerz gef. 2 p. c. Zinnober, 5 p. c. stickstoffhaltige Kohle, 56—57 phosphors. Kalk, 2—3 phosphors Eisenoxyd, 2 phosphors. Thonerde und 4—5 p. c. Fluorcalcium und betrachtet dasselbe als einen Eisenapatit. **E. v. Jahn** macht darauf aufmerksam, dass sich das ausgebrannte Erz, das fast soviel Phosphorsäure (30 p. c.) enthält, wie der Nassauer Phosphorit (33—37 p. c.), recht wohl zur Fabrication von Phosphorsäure und Superphosphat verwenden liesse. *(Vrh. d. geol. R.-Anst; Oesterr. Ztschr. f. B. u. H. XVIII. 346.)* — **H. Schwarz** hat den bei Wochein in Krain in reichen Lagern vorkommenden Bauxit untersucht; eine hellgraue Probe bestand aus 56,82 p. c. Thonerde, 11,28 Kieselsäure, 1,60 Eisenoxyd und 24,20 Wasser. Der *Wocheinit* eignet sich vorzüglich als Chamottezusatz zu feuerfesten Thonen (2 Thle. gebrannter M. auf 1—2 Thl. frischen Thon) und würde namentlich gute Gussstahlschmelztiegel liefern. *(Polyt. Journ. CXCVIII. 156.)* — **Tschermak,** Der Meteorit von Lodran. *(Wien. Sitzungsber. LXI. 465; C.-Bl. 1870. 324 u. 487.)* — **v. Haidinger,** Der Aisna-Tuscon-Meteoreisenring. und die Rotation der Meteoriten in ihrem Zuge. *(Wien. Sitzungsber. LXI. 499; C.-Bl. 1870 324.)* — **F. Stolba** hat in einer *Torfasche* gefunden (in Salzsäure löslich) 20,45 p. c. schwefelsauren Kalk, 17,27 kohlens. Kalk, 22,40 Aetzkalk, 0,47 Magnesia, 13,35 Thonerde und Eisenoxyd, 0,74 Schwefelcalcium (in Salzs. unlöslich), 0,84 Kalk, 0,06 Magnesia, 3,62 Thonerde und Eisenoxyd, 19,79 Kieselsäure, 1,01 Wasser und Kohle. Der Torf gab 20—22 p. c. Asche. Sie wird als Dünger gebraucht. *(Polyt. J. CXCVIII. 179.)* — **F. Stolba** ist zu der Ansicht gelangt, dass *die in Fluss- und Quellwasser befindliche organische Substanz saurer Natur* sei. Bei Bestimmung sämmtlicher Basen und Säuren in Wasser, das reich an organischer Substanz war, ergab sich, dass die Säuren nicht ausreichten, die Basen zu binden. *(Polyt. J. CXCVIII. 166.)*

O. Popp hat *Harnstoff als normalen und constanten Bestandtheil der Galle* erkannt. Frische, mit einem Vol. Wasser verdünnte Galle wurde mit einem Ueberschusse von völlig basischem Bleiessig gefällt; war der Bleiessig mit Bleioxyd gesättigt, so waren die Gallensäuren so vollständig niedergeschlagen, dass Ammoniak keinen Niederschlag mehr gab. Das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat wurde verdunstet u. der im Abdampfungsrückstande enthaltene Harnstoff vom essigsauren Natron durch fractionirtes Behandeln mit absolutem Alkohol getrennt. Liess man die alkoholische Lösung beider in einem etwas hohen Becherglase einige Tage stehen, so bekleideten sich die von der Flüssigkeit nicht bedeckten Wände des Glases mit Krystallen von Harnstoff. Die Untersuchungen wurden bis jetzt mit Ochsen- und Schweinegalle angestellt; im Verhältnisse zu den übrigen Gallenbestandtheilen scheint die Schweinegalle mehr Harnstoff zu enthalten. Zwischen Harnstoff und Concentration der Galle besteht eine gewisse Proportionalität. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 88.)* — **Trommer,** Darstellung condensirter Milch. *(Pol. J. CXCVIII. 168.)* — **L. Buchner, C. Erlenmeyer** u. **C. Stölzel,** Gesundheitsgefährliche Töpferwaaren. *(Polyt. C.-Bl. 1870. 1434; C.-Bl. 1870. 552.)*

E. Kopp, Verfahren zur Verarbeitung schwefel-, antimon- und arsenikhaltiger Kupfer-, Blei-, Nickel- und Silbererze auf nassem Wege (mittels Eisenchlorid). *(Monit. sc. 1870. 705; Polyt. C-Bl. 1870. 1423.)* — **J. Zeman,** Notizen aus der Adalbert-Eisenhütte in Kladno. Fortsetzung. Verschmelzen der Eisensteine. *(Polyt. J. CXCVIII. 131; B.- u. H.-Ztg. XXIX. 376.)* — Literarische Notizen über die Fabrication von Eisengusswaaren, Schluss, 1869—1870. *(B.- u. H.-Ztg. XXIX. 383.)* — Notizen über Eisenemailliren. *(Berggeist 1870. Nr. 77; Polyt. J. CXCVIII. 135.)* — **Landsberg,** Die Fortschritte in der Entsilberung des Werkbleis. *(Ztschr. V. d. Ing. XIV. 600; B.- u. H.-Ztg. XXIX. 379.)* — **V. Bouhy,**

Ueber den Betrieb der Bleiflammenöfen in Engis. *(B.- u. H.-Ztg. XXIX. 381.)* — **Guillemin,** Kupferraffination. *(Ztschr. Ver. d. Ingen. XIV. 463; B.- u. H.-Ztg. XXIX. 378.)* — Heizkraft verschiedener Steinkohlen (Westphälische, Wales, Schlesische, Sächsische, Newcastle). *(D. Ind. Ztg. 1870. 450.)* — Ueber Gasfeuerung. *(Ztschr. Ver. d. Ing. XIV. 608; B.- u. H.-Ztg. XXIX. 379.)* — **F. Steinmann,** Anwendung der Gasfeuerung auf die Kalkbrennerei, unter besonderer Rücksicht auf die Zwecke der Zuckerfabrication. *(Polyt. C.Bl. 1870. 1426.)* — Bemerkungen über Dynamit, gewöhnliches und Ammoniakpulver. *(Jern Kontorets Annaler. 1870. Heft 3; B.- u. H.-Ztg. XXIX. 384.)* — **Burkart,** Das Petroleum und seine Production in Nordamerika. *(B.- u. H.-Ztg. XXIX. 373.)* — **List,** Petroleumprüfung. *(Ztschr. Ver. d. Ing. XIV.; B.- u. H.-Ztg. XXIX. 379.)* — **Leibenfrost,** Behandlung des Weins nach dem Pasteur'schen Verfahren. *(Polyt. C.-Bl. 1870. 1453.)* — **H. Fleck,** Malzbereitung ohne Keimung. *(Polyt. C.-Bl. 1870. 1440.)* — **H. Drösze,** Die chemisch-trockne Reinigung. *(Muster-Ztg. XIX. 326. 333. 341.)*

Ueber die Gährung,

von

JUSTUS V. LIEBIG.

(Schluss.)

2. Essiggährung.

Nach PASTEUR ist die Essigsäure das Product der Essigmütter, Mycoderma aceti; diese erzeugt aber auch Bernsteinsäure und bringt, wie THOMSON fand, mit Zucker in Berührung auch Alkoholgährung hervor. Das Verhalten des Milchsäurepilzes ist noch merkwürdiger; denn seine Wirkung beschränkt sich nicht auf die Erzeugung von Milchsäure allein, sondern geht viel weiter: auch Buttersäure, Mannit, Schleim und sogar Alkohol können damit hervorgebracht werden. Lässt man Zucker mit Bierhefe vergähren und, ohne die Hefe abzusondern, die gegohrene Flüssigkeit an der Luft stehen, so bildet sich auf ihrer Oberfläche eine Schimmeldecke, welche allmälig den Alkohol in Essigsäure überführt. Portionen derselben mit Kreide und Zucker in Berührung verwandeln den Zucker in Milchsäure. Das Milchsäureferment bringt, wie eben erwähnt, unter Umständen auch Buttersäure hervor; aber das eigentliche Buttersäureferment ist nach PASTEUR ein Infusorium; es wandelt Zucker, Gummi und Milchsäure in Buttersäure um; atmosphärische Luft ist ihm feindlich; es wird durch Luftzutritt getödtet. MADDRELL und ENGELHARDT haben dagegen gefunden, dass zweimal umkrystallisirter milchsaurer Kalk, dem also nur Spuren von Milchsäureferment beigemischt waren, der Buttersäuregährung ganz ausgezeichnet fähig ist und in einem besonderen, zu diesem Zwecke angestellten Versuche in Widerspruch mit der Angabe beobachtet, dass durch Luftzutritt die Buttersäuregährung beschleunigt wird.

Die Beobachtungen über diese lebenden Fermente sind offenbar sehr oberflächlich und sehr widersprechend, so dass man nicht wohl sagen kann, man habe in den verflossenen 12 Jahren über die Natur u. Wirkungsweise derselben eine bestimmtere Einsicht gewonnen. Ueber den Antheil, den lebende Wesen an dem Fäulnissprocesse nehmen, sagt VANDENBROECK: „Die mikroskopische Untersuchung der fünf genannten thierischen Substanzen (Eiweiss, Eigelb, arterielles Blut, Galle und Urin von Hund und Ochsen) hat mir gezeigt, dass keine Beziehung bestehe zwischen der Fäulniss derselben und der Entwickelung und dem Wachsthum der Vibrionen." In einem Schnitte Muskel tritt, sobald er vom lebenden Körper getrennt ist, eine Veränderung ein; nach wenig Stunden nimmt er saure Reaction an, es gerinnen die gerinnbaren Muskelsubstanzen, der Muskel verkürzt sich, wird dicker und die Todtenstarre tritt ein; nach einiger Zeit löst sich die Starre; die saure Reaction nimmt zu,

geht dann in eine alkalische über und man bemerkt die Erzeugung übel riechender Producte. Wenn an der Bildung der ersten Producte, die sich in der Muskelsubstanz bis zum Eintreten der Todtenstarre erzeugen, organisirte Fermente keinen Antheil haben, so ist es schwer zu verstehen, dass die weiteren Veränderungen davon bedingt sein sollen.

Die Essiggährung ist vom chemischen Standpunkte aus am genauesten bekannt und untersucht. Nach Pasteur geht bei der Cultur des Mycoderma aceti in alkoholischen Flüssigkeiten der Alkohol unter intermediärer Bildung von Aldehyden in Essigsäure über. Die Essigmutter wirkt nur in directer Berührung mit Luft, nicht wenn sie untergetaucht ist. Dieser Ansicht hält der Vf. die bekannten Thatsachen gegenüber, welche bezeugen, dass unter Umständen Essigsäure durch eine einfache Oxydation aus dem Alkohol entsteht. Platinmohr verwandelt Alkohol in Aldehyd u. Essigsäure. Diese Erscheinung steht durchaus in Analogie mit der Wirkung des Sauerstoffes auf andere organische Substanzen; z. B. Terpentinöl, Aether, Aldehyd, Bittermandelöl mit Luft geschüttelt können schweflige Säure in Schwefelsäure überführen, Indigolösung zerstören; feste organische Substanzen, die sich im Zustande der Fäulniss oder Verwesung befinden, vermögen, wie schon Saussure gefunden hat, ebenfalls die Oxydation niederer Körper zu veranlassen. Diese verwesenden Materien wirken in derselben Weise auf die Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoffgas ein, wie reine Platinflächen. Nichts kann hier klarer sein, als dass die Oxydation des Wasserstoffes in Berührung mit verwesenden Materien und Sauerstoff ein rein chemischer Process ist. Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure bei Gegenwart von alkalischen Basen und humusartiger Ackererde beruht auf demselben Grunde. Die verwesenden Substanzen verdichten nach dem Verf. den Sauerstoff der Luft und versetzen denselben in einen Zustand, in welchem er fähig ist, eine Verbindung mit anderen Stoffen einzugehen, die ohne Vermittelung der Sauerstoff anziehenden Substanzen sich bei niederen Wärmegraden nicht damit verbinden.

Denkt man sich an Stelle des Wasserstoffes in den Versuchen von Saussure Weingeistdampf in Berührung mit verwesendem Holze oder einer ähnlich wirkenden organischen Materie, so hat man die Erklärung der Essigbildung aus Alkohol; in Folge der Oxydation seines Wasserstoffes wird der Alkohol zuerst zu Aldehyd, der für sich durch weitere Sauerstoffaufnahme in Essigsäure übergeht. Hierauf beruht die Schnellessigfabrication, bei welcher bekanntlich verdünnter Spiritus mit Holzspähnen und Luft in Berührung gesetzt wird. Nach Beobachtungen des Vfs. wird hierbei kein Mycoderma aceti gebildet. Dies ergab sich ihm aus der Untersuchung eines Buchenholzspahns, der aus der untersten Schicht eines Essigbilders genommen war, welcher sich ununterbrochen seit 25 Jahren im Betriebe befand. Derselbe erschien vollständig frei von Mycoderma aceti. Nach Angaben des Fabrikanten wurden in dem Essigbilder jährlich 125 Hektoliter Wein in Essigsäure verwandelt. Wenn die Bildung von Essigsäure bedingt wäre von dem Wachsen und der Entwickelung der Essigmutter, so würde man wohl annehmen dürfen, dass sich dieser Pilz in irgend einem Verhältnisse zur erzeugten Essigsäure vermehren müsse. Dies geschieht nun zwar bei der Verwendung von Wein und in besonders hohem Grade bei gegohrener Biermaische, welche stickstoffhaltige Materie und Phosphate in reichlicher Menge enthält; ihre Bildung ist in den Essigfabriken, welche diese Biermaische zur Essigbildung verwenden, eine Quelle stets sich wiederholender Störungen; aber in dem verdünnten Alkohol, der in der Schnellessigfabrication angewendet wird, sind die Nährstoffe des Essigpilzes ausgeschlossen und es wird Essigsäure erzeugt ohne Mitwirkung desselben. Enthält der Branntwein Amylalkohol, so entsteht gleichzeitig Valeriansäure. Es ist zwar ganz unbezweifelbar, dass die Essigmutter die Oxydation des Alkohols zu Essig zu vermitteln vermag, aber diese Wirkung beruht nicht auf einem physiologischen Vorgange; der Alkohol bedarf zu seinem Uebergange in Essigsäure nur Sauerstoff, den ihm das Mycoderma aceti aus seiner Substanz heraus nicht geben kann und nicht giebt. Die Analyse der Luft, welche die Essigbilder verlässt, beweist, dass der zur Oxydation des Alkohols dienende Sauerstoff von der Luft genommen wird, und der einzige Antheil, den die Essigmutter an diesem Processe nimmt, kann nur darin bestehen, dass durch sie diese Aufnahme vermittelt wird; sie ist nur durch diese chemische Eigenschaft wirksam und kann als lebende Pflanze durch eine ganze Anzahl todter Stoffe und Pflanzentheile vertreten werden. Aus diesen bekannten und wohl erwiesenen Thatsachen ergiebt sich, dass die Essigbildung

aus Alkohol nicht bedingt ist durch einen physiologischen Process; die Essigsäure ist nicht ein Product des Mycoderma aceti, sondern das Product eines Oxydationsprocesses.

Schliesslich spricht sich der Vf. über die Zersetzungsproducte organischer Materie im Allgemeinen dahin aus, dass man dieselben in drei bestimmte Gruppen ordnen kann: 1) In die Alkohol-Milchsäure-Buttersäuregährung und die Fäulniss thierischer Substanzen, bei denen, wenn sie einmal begonnen haben, eine weitere Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft nicht erforderlich ist. 2) Die Essig- und Salpetersäurebildung. 3) Die Harngährung, in welchen beiden letzteren der Sauerstoff der Luft einen ganz bestimmten bedingenden Antheil nimmt. Frischer Harn hält sich, wie schon GAY-LUSSAC beobachtet, in einem reinen Gefässe, welches ganz damit gefüllt ist, Monate lang unverändert; wenn aber das Glas zur Hälfte mit Luft und Harn gefüllt ist, so wird der Sauerstoff absorbirt und eine entsprechende Menge Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak umgewandelt. Hiermit parallel geht die Oxydation der gefärbten Harnbestandtheile und es bildet sich eine kleine Menge Essigsäure. Das Eigenthümliche der Harngährung ist, dass zwei Processe nebeneinander verlaufen: ein Oxydations- und ein Spaltungsprocess. Während ein oder mehrere Harnbestandtheile sich oxydiren, wirken diese, und wie es scheint durch den Act der Oxydation, auf den Harnstoff genau so wie ein Ferment: Der Harnstoff nimmt die Elemente des Wassers auf und spaltet sich wie der Zucker, ohne sonst Theil an den Oxydationsprocessen zu nehmen. — Eine ähnliche Erscheinung bietet die Gährung des Dextrins in der Bierwürze dar. Eine mit Bierhefe versetzte Dextrinlösung geht nicht in Gährung über, beim Zusatze von Zucker aber zu dieser Mischung zersetzt sich ein grosser Theil des Dextrins ganz wie der Zucker in Alkohol und Kohlensäure; der Einfluss der Bewegung, in welche die Zuckeratome durch die Wirkung der Hefe versetzt werden, auf das Dextrin, auf welches die Hefe für sich nicht wirkt, scheint hier evident zu sein; ehe das Dextrin in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, müsste es in Zucker übergeführt worden sein. Endlich theilt der Vf. noch Verschiedenes über den Einfluss, welchen chemische Agentien auf den Verlauf der Gährung nehmen, mit. Quecksilberoxyd hebt die Wirkung der Hefe auf den Zucker vollkommen auf; ebenso Kupferoxydsalze, welche die Hefe grün färben. Eisenoxydsalze färben die Hefe schmutzig-gelb, nach 2—3 Tagen entfärbt sich diese wieder und sodann tritt eine langsame regelmässige Gährung ein. Kochsalz und Chlorkalium scheinen die Gährung etwas zu beschleunigen. Kali, Natron und Ammoniak, bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt, hindern die Gährung nicht. Chloroform verlangsamt sie auffallend. Durch Chinin in kleinen Mengen wird sie verzögert, durch grössere Mengen ganz unterdrückt (KERNER). Nicotin scheint die Gährung etwas zu beschleunigen; Strychnin in kleinen Mengen zugesetzt wirkt Anfangs beschleunigend, später verzögernd; Kreatin wirkt verzögernd, Kreatinin beschleunigend; jenes ververwandelt sich dabei in Kreatinin. Blausäure vermag schon in ganz kleinen Mengen die Gährung zu verlangsamen und ganz zu unterdrücken, hindert aber die Wirkung der organischen Hefenmaterie im Hefenwasser auf Rohrzucker nicht. Wässriges Wasserstoffsuperoxyd wird durch Hefe rasch unter lebhafter Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt (SCHLOSSBERGER); diese Wirkung wird aber durch Blausäure aufgehoben. — In dem Verhalten der Hefenzelle gegen chemische Agentien, gegen Strychnin, Chloroform, Chinin und Blausäure zeigt sich einige Aehnlichkeit mit der Wirkung, welche manche Arzneimittel auf gewisse Theile des lebenden thierischen Körpers ausüben. Es ist auffallend, dass die Hefe, eine Pflanzenzelle, sehr nahe die chemische Zusammensetzung der thierischen Gebilde hat; der Hauptunterschied besteht in der Zellenwand, die bei der Hefenzelle aus einem stickstofffreien Stoffe besteht. Die unorganischen Bestandtheile sind die nämlichen und im Kali- und Phosphorsäuregehalte sehr ähnlich denen des Muskels; die Producte ihrer Fäulniss sind von denen einer thierischen Substanz kaum zu unterscheiden. Der Vf. setzt die Vorgänge in der lebenden Zelle des thierischen Organismus mit denen in der Hefenzelle in Parallele. (*Ann. Chem. Pharm. CLIII. 1 u. 137.*)

Ueber die Verbindungen des Kohlensäureanhydrids mit Ammoniak und Wasser;

von

E. Divers.

Die *Ammoniumcarbonate.* Von denselben giebt es drei, das normale, das halbsaure und das saure. Das *normale kohlensaure Salz* kann erhalten werden durch Behandeln des käuflichen kohlensauren Ammoniaks mit Ammoniaklösung. Da es bei Gegenwart von viel freiem Ammoniak nur wenig löslich ist, so kann es leicht in fester Form erhalten werden. Es bleibt als eine undeutlich krystallinische Masse zurück. Behandelt man eine wässrige Lösung des kohlensauren Ammoniaks mit Ammoniakgas, so wird das normale Salz als krystallinischer Niederschlag gefällt. Lässt man eine in der Wärme gesättigte Lösung von käuflichem Salze in verdünntem Ammoniak erkalten, so scheidet sich das normale Salz in grossen Krystallen aus. Endlich kann man es erhalten, wenn eine schwache ammoniakalische Lösung des käuflichen Salzes mit Alkohol vermischt wird. Man kann es auch erhalten, wenn man eine warme concentrirte Lösung von carbaminsaurem Ammonium in Wasser oder besser in Ammoniak der Krystallisation überlässt. Die interessanteste Weise dieses Salz zu erhalten besteht darin, ein und dieselbe Menge Wasser sehr oft mit neuen Mengen von dem käuflichen Salze bei gelinder Wärme zu behandeln und die erhaltene Lösung jedesmal der Krystallisation zu überlassen, wobei die Mutterlauge der letzten Krystalle, die sich beim Abkühlen bilden, das normale kohlensaure Ammonium im Laufe einiger Tage in grossen Krystallen absetzt. Dalton hat zwei Methoden zur Darstellung des normalen kohlensauren Ammonium angegeben; nach der einen sollte man käufliches Salz destilliren und das erste Destillat vor Einwirkung der Luft schützen, nach der anderen eine warme gesättigte Lösuug des käuflichen Salzes mit hinlänglichem Ammoniak versetzen, sodass beim Erkalten das Salz auskrystallisiren konnte. Von diesen Methoden führt nur die letzte zum Ziele, vorausgesetzt, dass das Ammoniak in grossem Ueberschusse angewendet wird. Erhitzt man das käufliche Salz, so setzen sich anfangs im Retortenhalse, bevor die eigentliche Destillation beginnt, lange fasrige Krystalle ab, welche wahrscheinlich das normale kohlensaure Salz sind, welches Dalton gemeint hat; denn bei der wirklichen Destillation des käuflichen kohlensauren Ammoniaks wird nach Analysen von H. Rose und vom Vf. kein normales kohlensaures Ammonium erhalten.

Das kohlensaure Ammonium bildet gestreckte Tafeln oder flache Prismen, riecht u. schmeckt stark ammoniakalisch u. besitzt die Zusammensetzung $CO_2(OH_2)_2(NH_3)_2$. Dalton schreibt dem Salze nur halb soviel Wasser zu, aber bei der Vergleichung seiner Procentzahlen mit denen, die er für das kohlensaure Salz aufgestellt hat, ergiebt sich, dass dem Salze, welches er in Händen hatte, wirklich die obige Formel zukommt. An der Luft zersetzen sich die Krystalle schnell unter Ammoniakentwickelung und hinterlassen eine feuchte Masse von saurem Salze. Die Zersetzung erfolgt nach:

$$CO_2(OH_2)_2(NH_3)_2 = CO_2.OH_2NH_3 + OH_2 + NH_3.$$

Bei ungefähr 58° zersetzt es sich in Wasser, Kohlensäureanhydrid und Ammoniak. Es löst sich in seinem eignen Gewichte Wasser oder etwas mehr bei 15°. Aus der siedenden Lösung entweicht allmälig das Salz ohne in seiner Zusammensetzung verändert zu werden. Es bildet übersättigte Lösungen, löst sich nicht in Alkohol, sondern wird durch ihn zersetzt; in Ammoniak löst es sich bei niederer Temperatur nur wenig, bei 20—25° löst es sich in starker Ammoniaklösung unter Zersetzung zu carbaminsaurem Ammonium in beträchtlicher Menge,

Das *halbsaure kohlensaure Ammonium* erhielt Rose durch sehr langsame Destillation käuflichen kohlensauren Ammoniaks bis zur Verflüssigung des Retorteninhaltes und Erkaltenlassen dieser Flüssigkeit; H. St. Claire-Deville durch Krystallisiren einer Lösuug des käuflichen koh-

lensauren Salzes aus Ammoniakwasser. Man kann es auch erhalten durch Einwirkung von Wasser auf das käufliche Salz wie bei der Darstellung des normalen kohlensauren Salzes, wobei die zuletzt erhaltenen Krystalle, die sich beim Erkalten der warmen Lösung ausscheiden, aus dem halbsauren Salze bestehen. Es entsteht auch, wenn man kohlensaure Ammonium-Magnesia der Destillation unterwirft, wobei man zwei Destillate erhält, ein flüssiges, welches Krystalle von halbkohlensaurem Salze beim Erkalten absetzt, und ein festes, welches gleichfalls hauptsächlich aus diesem Salze besteht. Auch lässt es sich gewinnen durch Einwirkung von Alkohol auf eine Lösung des normalen kohlensauren Salzes. Dagegen wird es nicht erhalten beim Abkühlen einer Lösung des käuflichen kohlensauren Salzes auf etwa 0°. Das halbkohlensaure Salz, $(CO_2)_3(OH_2)_4(NH_3)_4$, bildet entweder dünne, lange, 6seitige Tafeln oder flache rechtwinklige Prismen, welche durch ein rhombisches Oktaëder geschlossen sind. Nach Rose enthält das Salz noch 1 At. Wasser; aber da er in derselben Abhandlung noch einigen anderen Salzen mehr zuschreibt, als von anderen Chemikern in ihnen gefunden wurde, so muss auch für diesen Fall seine Angabe fraglich erscheinen. Deville ertheilt diesem Salze dieselbe Formel wie Rose, aber alle von ihm analysirten Proben enthalten noch anhaftendes Wasser. Aus seinen Analysen geht unzweifelhaft hervor, dass er ein halbkohlens. Salz mit viel weniger als 5 At. Wasser analysirte. Die Eigenschaften desselben liegen in der Mitte zwischen denen des normalen und des sauren Salzes. Es löst sich in etwas mehr als 5 Th. Wasser von 15° und wird durch weniger Wasser zersetzt. Die Mutterlauge der Krystalle ist immer entweder neutral oder schwach alkalisch, d. h. enthält wenigstens 2 At. Ammoniak auf 1 At. Kohlensäure.

Das *saure kohlensaure Ammonium*. Obwohl Rose glaubt, das Salz isomorph mit dem sauren kohlensauren Kalium erhalten zu haben, so krystallisirt es doch nur in einer Form, obgleich die Krystalle in ihrer Entwickelung sehr verschieden sind. Rose hat in dem Salze auch verschiedene Mengen von Wasser gefunden, aber diese Resultate stimmen nicht mit denen anderer Chemiker überein. Bei ungefähr 60° wird es langsam in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak und Wasser zersetzt. Bei sehr langsamer Destillation desselben geht fast reines saures Salz über. Es löst sich in etwa 8 Th. Wasser bei 15°. Setzt man etwas von dem festen Salze zu einer kalt gesättigten Lösung desselben, so wird es langsam unter Entwickelung von Kohlensäure zersetzt. Eine in einem geschlossenen Gefässe unter Druck bereitete warme Lösung setzt beim Erkalten undurchsichtige Krystalle ab. Eine Lösung desselben wird beim Kochen in einer Flasche oder Retorte in eine viel schwächere Lösung des normalen kohlensauren Salzes zersetzt. Von Alkohol wird das saure kohlensaure Salz nicht angegriffen; schüttet man das gepulverte Salz in eine starke Ammoniaklösung, so wird es unter Zischen und einiger Wärmeentwicklung in ein viel grösseres Volumen des normalen Salzes verwandelt, welches niederfällt, und in ein Salz, das sich im Ammoniakwasser löst und in geringen Mengen an den Wänden des Gefässes auskrystallisirt, wenn dieses bald nach Herstellung der Lösung auf 0° abgekühlt wird. Dieses Salz besteht wahrscheinlich aus carbaminsaurem Ammonium, $2CO_2OH_2NH_3 + 2NH_3 = CO_2(OH_2)_2(NH_3)_2 + CO_2(NH_3)_2$. Bei der Digestion des sauren Salzes mit stärkster Ammoniaklösung in einem geschlossenen Gefässe bei 20—25° bildet sich nach und nach carbaminsaures Ammonium in beträchtlicher Menge.

Das *übersaure kohlensaure Ammonium*. Rose erhielt es bei verschiedenen Gelegenheiten krystallisirt und schlägt für dasselbe die Formel $(CO_2)_9(OH_2)_{10}(NH_3)_8$ oder $(CO_2)_9(OH_2)_9(NH_3)_8$ vor; aber da es spontan in das saure Salz übergeht und ausserdem unter Umständen gebildet wird, welche in der Regel zur Bildung des sauren Salzes führen, so darf es wohl mit grösserer Wahrscheinlichkeit als vermischt mit dem sauren Salze betrachtet und ihm, wenn rein, die Formel $(CO_2)_5(OH_2)_4(NH_3)_4$ zugeschrieben werden.

Constitution der Ammoniumcarbonate. Da sich das saure kohlensaure Ammonium beim Erwärmen mit wenig Wasser in Kohlensäure und das normale kohlensaure Salz zersetzt, so kommt ihm die Formel $(CO_2)_2(OH_2)_2(NH_3)_2$ zu und das halbsaure kann darnach betrachtet werden als eine einfache Verbindung des sauren Salzes mit dem normalen $(CO_2)_3(OH_2)_4(NH_3)_4$. Der wahrscheinlich vierbasische Charakter der Kohlensäure in vielen ihrer Salze wird von den meisten Chemikern angenommen. Der wichtigste Einwurf gegen diese Auffassung scheint der zu sein, dass sie in vielen ihrer Salze anscheinend einen zweibasischen Charakter zeigt. Diese Schwierigkeit würde sich heben lassen, wenn man die anscheinend zweibasischen Salze als vier-

basische auffasste, und in der That scheint in dem Verhalten vieler dieser kohlensauren Salze Grund zu dieser Annahme zu liegen. Dies gilt namentlich von den Ammoniumcarbonaten. Das normale kohlensaure Salz der zweibasischen Kohlensäure mit 1 At. Krystallisationswasser würde so zu dem halb gesättigten Salze der vierbasischen Säure; das saure Salz der zweibasischen Säure zu einem Anhydrosalze der vierbasischen, in Uebereinstimmung mit seinem chemischen Verhalten, und endlich das halbsaure Salz der zweibasischen Säure mit seinem 1 At. Krystallwasser würde ein Doppelsalz des tetra- und orthokohlensauren:

	Zweibasisch.	Vierbasisch.
Normal	$CO_3(NH_4)_2OH_2$	$CO_4(NH_4)_2H_2$
Halbsauer	$(CO_3)_2(NH_4)_4H_2.OH_2$.	$CO_2(CO_4)_2(NH_4)_4H_4$
Sauer	CO_3NH_4H.	$CO_2CO_4(NH_4)_2H_2$.

Nimmt man mit Rose die Existenz eines übersauren Salzes an und für dieses die oben aufgestellte Formel, so ergiebt sich für die aus ihren Lösungen krystallisirenden Ammoniumcarbonate folgende Reihe:

$$(CO_2)_2(OH_2)_4(NH_3)_4 \text{ oder } [CO_4(NH_4)_2H_2]_2.$$
$$(CO_2)_3(OH_2)_4(NH_3)_4 \text{ oder } CO_2[CO_4(NH_4)_2H_2]_2.$$
$$(CO_2)_4(OH_2)_4(NH_3)_4 \text{ oder } (CO_2)_2[CO_4(NH_4)_2H_2]_2.$$
$$(CO_2)_5(OH_2)_4(NH_3)_4 \text{ oder } (CO_2)_3[CO_4(NH_4)_2H_2]_2.$$

Die Regelmässigkeit dieser Reihe ist auffällig und spricht zu Gunsten der Annahme, dass das halbsaure, das saure und übersaure Salz als Anhydroverbindungen des normalen kohlensauren Salzes zu betrachten sind.

Das *normale orthokohlensaure Ammonium.* Wenn das normale Metacarbonat als ein saures Orthocarbonat betrachtet wird, so dürfte auch ein normales Orthocarbonat $CO_4(NH_4)_4$, bestehen. Wasserhaltiger Alkohol verwandelt das käufliche kohlensaure Ammonium in fester Form oder in Lösung in das saure Salz und eine Lösung, welche mehr Alkali enthält als dem Metacarbonat zukommt. Aehnlich verhält er sich gegen eine Lösung von normalem Metacarbonate. Behandelt man Wasser wiederholt mit neuen Mengen des käuflichen kohlensauren Salzes, bis das halbkohlensaure Salz erhalten ist, so enthält die Mutterlauge mehr Alkali, als dem normalen kohlensauren Salze entspricht. Dalton giebt an, eine Lösung eines Subtricarbonates erhalten zu haben, d. h. eines Salzes, welches 3 At. Ammoniak auf 1 At. Kohlensäure enthält. Nur scheint es viel weniger wahrscheinlich, dass sich das normale Metacarbonat in diesen Fällen in das saure oder halbsaure Salz und in Ammoniak gespalten hat, als in eines dieser Salze und in das normale orthokohlensaure Salz oder vielleicht in orthokohlensaures Triammonium.

$$\underset{\text{Normales Metacarbonat}}{4CO_2(OH_2)_2(NH_3)_2} = \underset{\text{Normales Orthocarbonat}}{CO_2(OH_2)_2(NH_3)_4} + \underset{\text{Halbsaures Metacarbonat.}}{(CO_2)_3(OH_2)_4(NH_3)_4} + 2H_2O.$$

Nimmt man an, dass die Mutterlauge des halbsauren Metacarbonates, welches soviel oder selbst mehr Alkali enthält als eine Lösung des normalen Metacarbonates das halbsaure Metacarbonat und normale Orthocarbonat enthält, so muss auch das halbsaure Salz in seiner eigenen Mutterlauge ganz unlöslich sein.

Carbaminsaures Ammonium wurde von Rose erhalten durch Destilliren von sulphaminsaurem Ammonium mit wasserfreiem kohlensauren Natrium, und von Kolbe und Basaroff durch Einleiten von trockenem Ammoniak und Kohlensäure in absoluten Alkohol. Leitet man Kohlensäure und Ammoniak in reine concentrirte wässrige Lösung von Ammoniak, so erhält man das carbaminsaure Salz reichlich in Krystallen. Digerirt man eine bei niederer Temperatur gesättigte Lösung von Ammoniak in Wasser in einem geschlossenen Gefässe mit käuflichem kohlensauren oder einem anderen kohlensauren Ammonium bei 20—25° 36—40 Stunden, so bildet sich das carbaminsaure Salz und krystallisirt entweder sogleich beim Erkalten aus, oder wenn man die Lösung in Eis abkühlt, sie aufs Neue mit Ammoniak sättigt, mehr kohlensaures Salz zusetzt, aufs Neue digerirt und dann abkühlt. Das käufliche Salz liefert, wie sich erwarten lässt, am meisten carbaminsaures Am-

monium. Erhitzt man das käufliche kohlensaure Salz mit wasserfreiem kohlensauren Kalium in einer Retorte, so condensirt sich das carbaminsaure Salz im Halse der Retorte als eine durchscheinende krystallinische Kruste. Dasselbe Resultat erhält man bei Anwendung von trockenem Chlorcalcium an Stelle von kohlensaurem Kalium. Unterwirft man das käufliche kohlensaure Ammonium für sich einer äusserst langsamen Destillation, so besteht derjenige Theil, welcher am weitesten von der erwärmten Stelle entfernt ist, fast ganz aus carbaminsaurem Salze. Wird das normale kohlensaure Salz bei 60° destillirt, so ist das Product fast reines carbaminsaures Salz. Das Destillat von käuflichem kohlensauren Salze mit starkem Weingeiste besteht gleichfalls aus unreinem carbaminsauren Salze.

Das kohlensaure Ammonium tritt auf in Flocken oder als mehr oder minder krystallinische Kruste, oder in Prismen auf dieser Kruste, oder als krystallinische Tafeln (Kolbe u. Basaroff), und in wohlausgebildeten, hübschen, entweder tafelförmigen oder entschieden säulenförmigen Krystallen. An der Luft riecht das carbaminsaure Salz nach Ammoniak, zerfliesst, verflüchtigt sich allmälig fast ganz und lässt einen Rückstand von saurem kohlensauren Ammonium. Wiewohl es das Wasser lebhaft anzieht, verbindet es sich chemisch mit ihm nur langsam, besonders in Gegenwart von Ammoniak. Obwohl es zerfliesst, kann es doch nur wenig kohlensaures Salz bilden, weil es so wenig saures kohlensaures Salz als Rückstand hinterlässt. Ferner kann es in Krystallen erhalten werden durch Vereinigung von Ammoniak und Kohlensäure in Wasser. Es kann in Ammoniakwasser gelöst und aus demselben krystallisirt werden. Es kann sich bilden durch Entwässern des kohlensauren Salzes in Gegenwart von Wasser und es kann bei Gegenwart von Wasser als Destillationsproduct auftreten. Es löst sich unter merklicher Wärmeabsorption in etwa $1^1/_2$ Th. Wasser unzersetzt, geht aber bald in kohlensaures Salz über. Es löst sich ferner in etwas mehr als zwei Theilen starkem Ammoniakwasser bei 15° u. kann aus dieser Lösung durch Kälte krystallisirt erhalten werden, zersetzt sich aber nach einiger Zeit, so dass bei gewöhnlicher Temperatur das kohlensaure Salz auskrystallisirt. Das carbaminsaure Ammonium liefert bei 59—60° einen Dampf von voller Spannung, aber verflüchtigt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur. Sein Dampfvolumen beträgt 4, und dies ist auch bei gewöhnlicher Temperatur nach Bineau der Fall. Darnach zersetzt es sich bei der Verdampfung in Kohlensäure und Ammoniak, wofür auch der Umstand spricht, dass der Dampf des carbaminsauren Ammoniums auf eine viel niedrere Temperatur, als bei der er sich bildete, abgekühlt werden kann, bevor er sich condensirt.

Rose giebt von dem carbaminsauren Ammonium folgende Reactionen an, welche es von den Ammoniumcarbonaten unterscheiden. Es wird in der Kälte nicht merklich von trocknem Chlorwasserstoffgase angegriffen und zersetzt sich beim Erwärmen in dem Gase ohne Abgabe von Wasser. In trocknem Chlor wird es anfänglich nicht angegriffen, zersetzt sich aber langsam ohne Freiwerden von Wasser. In Schwefligsäureanhydrid nimmt es in der Kälte eine blassgelbliche Farbe an; beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff bildet es kein Wasser, und wenn die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid über dasselbe geleitet werden, entwickelt es Kohlensäure, ohne zu brausen. Bei gelindem Erhitzen mit trocknem Chlorcalcium verflüchtigt es sich und hinterlässt das Chlorcalcium unverändert. Es schmilzt nicht in der Wärme und löst sich leicht in starkem Ammoniakwasser.

Die Constitution des carbaminsauren Ammoniums kann durch die Formel $\text{ϴΘ}_2(NH_2)(NH_4)$ ausgedrückt werden. Metallsalze sind von ihm noch nicht erhalten worden. Mischt man eine sehr concentrirte ammoniakalische Lösung von carbaminsaurem Ammonium mit einer gesättigten Chlorcalciumlösung, so wird ein Niederschlag erhalten, der sich leicht in Wasser löst, dessen Lösung aber fast sofort Kalk absetzt. Dieser Niederschlag besitzt die Zusammensetzung entweder des carbaminsauren Calciums oder des Doppelsalzes von kohlensaurem Calcium und kohlensaurem Ammonium; welches von beiden, kann wegen der Gegenwart von Wasser und anderen Verunreinigungen nicht entschieden werden. Das carbaminsaure Ammonium kann auch als ein orthocarbaminsaures Salz, $\text{ϴΘ}_2(NH_2)_2H_2$, oder $\text{ϴ}(NH_2)(\text{Θ}H)_2$ aufgefasst werden, wofür allerdings blos das spricht, dass die Umwandlung des carbaminsauren Salzes in kohlensaures durch Ammoniak verhindert wird, vielleicht weil sich das Ammoniak mit der Carbaminsäure zu einem beständigen orthocarbaminsauren Salze verwandelt nach $\text{ϴ}(NH_2)_2(\text{Θ}H)_2 + 2\,NH_3 = \text{ϴ}(NH_2)_2(\text{Θ}NH_4)_2$.

Die älteren Analysen des kohlensauren Ammoniaks führten zu der Formel $(\text{ϴΘ}_2)_3(\text{Θ}H)_2(NH_3)_4$. Das jetzt im Handel vorkommende kohlensaure Ammoniak besitzt jedoch eine andere Zusammensetzung, nämlich $(\text{ϴΘ}_2)_2\text{Θ}H_2(NH_3)_3$. Dass das

jetzt im Handel vorkommende kohlensaure Ammoniak von dem früher vorkommenden verschieden ist, dafür sprechen ausser analytischen auch noch andere Beweise, unter anderen der Umstand, dass das jetzt vorkommende Salz bei der Destillation mit trocknem Chlorcalcium carbaminsaures Ammonium liefert, was nicht der Fall sein könnte, wenn es die durch die erste Formel ausgedrückte Zusammensetzung besässe; denn in diesem Falle müsste Salmiak, kohlensaures Calcium und Kohlensäure entstehen. Nur eine Probe unterschied sich in ihrer Zusammensetzung von den übrigen, und zwar dadurch, dass das gewöhnliche Salz mit einer Schicht des sauren kohlensauren Salzes überzogen war. Diese Probe war krystallinisch, roch fast gar nicht nach Ammoniak und hielt sich an der Luft. Ein ähnliches Vorkommen von saurem kohlensauren Ammonium im Handel ist von Phillips vor 50 Jahren wahrgenommen worden. Oben ist bemerkt worden, dass man das saure kohlensaure Salz in dieser Form leicht durch Destillation des gewöhnlichen kohlensauren Ammoniaks erhalten kann.

Das käufliche kohlensaure Ammoniak verliert an der Luft so viel an Gewicht, als sich nach der aufgestellten Formel unter der Annahme berechnet, dass sich das carbaminsaure Salz in ihm verflüchtigt und das saure kohlensaure zurückbleibt. Es löst sich in 4 Th. Wasser bei 15°, so dass seine Löslichkeit und die des halbsauren kohlensauren Salzes von ihrem Gehalte an saurem kohlensauren Salze abzuhängen scheint. Eine warm gesättigte Lösung setzt beim Erkalten saures kohlensaures Salz ab. Wird die Mutterlauge aufs Neue mit käuflichem Salze erwärmt, so erhält man beim Abkühlen wieder das saure kohlensaure Salz u. s. f., bis endlich die Mutterlauge die Krystalle des halbkohlensauren Salzes absetzt. Die letzte Mutterlauge enthält auf 1 At. Kohlensäure mehr als 2 At. Ammoniak und scheidet allmälig grosse Krystalle von normalem kohlensauren Salze ab. Wartet man die Bildung dieser Krystalle nicht ab, sondern fällt das normale kohlensaure Salz durch Einleiten von Ammoniak in die kalt gehaltene Mutterlauge, so bleibt ein Salz in Lösung, das nach seinem Verhalten zu Chlorcalcium wenigstens grösstentheils aus carbaminsaurem Ammonium besteht. Wird das käufliche kohlensaure Ammoniak mit wasserfreiem kohlensauren Kalium erhitzt, so entwickelt es bei 50—60° grosse Mengen von Ammoniak. Ist diese Entwickelung ganz oder fast ganz vorüber, und steigert man die Temperatur auf 65°, so entweichen Kohlensäure und Ammoniak in dem Verhältnisse, in welchem sie carbaminsaures Salz bilden und zurück bleibt saures kohlensaures Kalium. Es finden also hierbei zwei Reactionen statt: zunächst bildet sich eine Verbindung von carbaminsaurem Salze mit kohlensaurem Kalium, und dann wird dieses wieder zersetzt:

$$(CO_2)_2OH_2(NH_3)_3 + CO_3K_2 = NH_3 + CO_2(NH_3)_2,CO_3KH + CO_3KH.$$
$$CO_2(NH_3)_2,CO_3KH = \underbrace{CO_2 + 2\,NH_3}_{\text{carbamins. Salz.}} + CO_3KH.$$

Wird statt des kohlensauren Kaliums Chlornatrium angewendet, so entweichen die carbaminsaures Salz bildenden Gase unterhalb 65°, was einen weiteren Beweis dafür bildet, dass das carbaminsaure Salz mit dem sauren kohlensauren Kalium in Verbindung gehen muss. Vermischt man das feste, wasserhaltige, käufliche Chlorcalcium, welches etwa 2 At. Wasser auf 1 At. Chlorid enthält, in Pulverform mit dem käuflichen kohlensauren Salze, so entwickelt die Mischung keinen Geruch, erwärmt sich bald, schwillt auf, entwickelt grosse Mengen von Kohlensäure und besteht, wenn man noch ein wenig erhitzt, aus kohlensaurem Kalk und Chlorammonium.

Betrachtet man das käufliche kohlensaure Salz als eine einfache Substanz, so lässt es sich am besten als ein Doppelsalz von kohlensaurem und carbaminsaurem Ammonium, $CO_3(NH_4)H,C(NH_2)O_2(NH_4)$, auffassen.

Destillationsproducte des Salmiaks mit kohlensaurem Kalk, kohlensaurem Kalium und kohlensaurem Natrium. Man nimmt gewöhnlich an, dass die Producte der Destillation von Salmiak mit kohlensaurem Kalk aus $(CO_2)_3(OH_2)_2(NH_3)_4$ Wasser und freiem Ammoniak bestehen, aber wohl blos nach theoretischen Gründen. In Wirklichkeit condensiren sich die Dämpfe zu Wasser und wasserhaltigem carbaminsauren Salze. Die Bildung des käuflichen kohlensauren Salzes findet während des Raffinirens Statt, welches bekanntlich darin besteht, dass die Producte der ersten Destillation bei etwa 65° unter Zusatz von etwas Wasser destillirt werden. Bei der Destillation von Salmiak mit den wasserfreien kohlensauren Alkalien erhält man die-

selben Producte, aber im Beginne der Destillation noch etwas Ammoniak, welches daher rührt, dass ein Theil des noch unzersetzten Alkalicarbonates Kohlensäure und Wasser bindet. Werden reine Potasche mit ihrem Aequivalent Salmiak und wasserhaltiger Alkohol wie zur Bereitung des Spiritus ammoniae aromaticus (Ph. Lond.) destillirt, so erhält man als Destillat eine Lösung von normalem kohlensauren Salze. Der erste und alkoholreichere Antheil jedoch setzt, wenn er für sich aufgesammelt wird, bald Krystalle des halbkohlensauren Salzes ab u. die Mutterlauge enthält mehr als 2 At. Ammoniak auf 1 Kohlensäure. Bereitet man den erwähnten Spiritus aus käuflichem kohlensauren Ammoniak und Ammoniakwasser, so erhält man ähnliche Resultate.

Destillationsproducte des käuflichen kohlensauren Ammoniaks, der drei Ammoniumcarbonate und des kohlensauren Ammoniummagnesiums. Bei der Destillation des käuflichen kohlensauren Ammoniaks erhält man fast nur dieselbe Substanz wieder, ausser wenn die Destillation langsam ausgeführt wird. In diesem Falle erhält man in dem äusseren Ende des Retortenhalses etwas carbaminsaures Salz mit nur wenig kohlensaurem, und ferner gegen Ende der Destillation ein Salz, welches etwas mehr Wasser und Kohlensäure enthält, als das angewandte. Der grössere Theil des Destillates besteht jedoch aus dem käuflichen kohlensauren Salze. Rose destillirte das früher im Handel vorkommende Salz sehr langsam und fand, dass der eine Theil des Productes die Formel $(CO_2)_2(OH)_2(NH_3)_4$ besass, während die Hauptmasse des Productes die Zusammensetzung des jetzt im Handel vorkommenden Salzes + 5 p. c. Wasser aufwies, obwohl er ihm eine Formel ertheilte, welche jetzt $(CO_2)_5(OH_2)_4(NH_3)_8$ geschrieben werden müsste. Die auf diese Weise erhaltenen Producte sind anfangs immer feucht, so dass sie nicht als eine einfache Substanz betrachtet werden können. Destillirt man das käufliche kohlensaure Salz mit Alkohol, so erhält man carbaminsaures Salz und Wasser. — Bei langsamer Destillation des normalen kohlensauren Ammoniums erhält man carbaminsaures Salz und Wasser; bei gleicher Destillation des sauren kohlensauren Salzes blos wieder saures kohlensaures Salz. Wird dagegen das normale, das saure oder das halbsaure kohlensaure Salz sehr rasch destillirt, so condensiren sich die Producte nur zum Theil unter Bildung des käuflichen kohlensauren Salzes:

$$2[CO_2 + 2\,OH_2 + NH_3] = (CO_2)_2OH_2(NH_3)_3 + 3\,OH_2 + NH_3.$$
$$3[CO_2 + OH_2 + NH_3] = (CO_2)_2OH_2(NH_3)_3 + 2\,OH_2 + CO_2.$$
$$3[3\,CO_2 + 4\,OH_2 + 4\,NH_3] = 4[(CO_2)_2OH_2(NH_3)_3] + 8\,H_2O + CO_2.$$

Es ist bereits erwähnt worden, dass das halbkohlensaure Salz durch Destillation des kohlensauren Ammonium-Magnesiums erhalten werden kann, wahrscheinlich aber als secundäres Product. Die wirklichen Producte scheinen zu sein Wasser, carbaminsaures Salz, welches vom Wasser in Lösung erhalten wird und rasch Wasser bindet, und gegen Ende der Destillation etwas saures kohlensarres Salz.

Condensationsproducte der Kohlensäure, des Ammoniaks und des Wassers. Alle Verbindungen der Kohlensäure mit Ammoniak und Wasser werden beim Erhitzen in diese Substanzen zersetzt. Ihre Destillationsproducte müssen also aus der Verbindung derselben wieder hervorgegangen sein. Das carbaminsaure Ammonium ist eine von den einfachen Substanzen, welche aus der Mischung jener drei Körper hervorgehen. Bedingung ihrer Bildung scheint zu sein die Gegenwart von Ammoniak im Verhältniss von 2 At. Ammoniak auf 1 Kohlensäure und etwas flüssigen Wassers. Das saure kohlensaure Ammonium ist ein anderes Product der obigen Mischung. Bedingung seiner Bildung scheint zu sein die Einführung von Wasserdampf und Ammoniak (im Atomverhältnisse) in Kohlensäure, und zwar so langsam, dass sich der Wasserdampf bei der Temperatur des Mischgefässes nicht condensiren kann. Das käufliche kohlensaure Ammoniak ist höchst wahrscheinlich das dritte aber auch letzte einfache Product der Mischung. Die Gründe, warum man es als einfache Substanz betrachtet, sind 1) dass es sich so ausnahmslos und leicht bei der Destillation eines der wirklichen Ammoniumcarbonate bildet; 2) dass es destillirt werden kann und sich die Destillationsproducte wieder leicht zu einer Substanz derselben Zusammensetzung condensiren; 3) dass seine Zusammensetzung, auch wenn es unter verschiedenen Bedingungen gebildet wird, genau mit den berechneten Zahlen übereinstimmt; 4) dass seine Zusammensetzung eine relativ sehr einfache ist; 5) dass sich das carbaminsaure Ammonium, wie es scheint, mit saurem kohlensauren Kalium verbindet und 6) dass keine anderen Producte von gleichartiger Zusammensetzung, ausser dieser Substanz, dem carbaminsauren und dem sauren kohlensauren Salze durch Destillation erhalten und durch nochmalige Destillation als Producte von derselben Zusammensetzung wieder erhalten werden können. Die Bedingungen der Bildung des käuflichen kohlensauren Salzes scheinen zu sein: 1) das Erkalten einer Mischung von 2 Vol. Kohlensäure und 3 Vol. Ammoniak in Gegenwart von wenigstens der berechneten Menge Wasser; oder 2) das Erkalten einer Mischung von mehr als 2 Vol. Kohlensäure auf 3 Vol. Ammoniak in Gegenwart von wenigstens genug Wasser, vorausgesetzt, dass ein Theil des Wassers in flüssiger Form vorhanden ist; oder 3) das Erkalten einer Mischung von weniger als 2 Vol. Kohlensäure auf 3 Vol. Ammoniak in Gegenwart von Wasser in Form von Dampf bei der Verbindungstemperatur. (*Chem. News XXII. 73 u. 85.*)

Kleine Mittheilungen.

Neue Methode zur Analyse von Zuckern und Syrupen; von J. Apjohn. Wenn man in einer Lösung, welche ausser Rohrzucker auch Invertzucker und Traubenzucker enthält, mit einem Saccharimeter die Drehung bestimmt, dann die Inversion durch eine Säure vornimmt, und abermals die Drehung bestimmt, so erhält man Angaben, aus denen durch gewisse Constanten die gewünschten Zahlen sich ableiten lassen. Wenn man z. B. drei Lösungen der genannten Zuckerarten, welche 416 Gran in 10 Cubikzoll enthalten, in der 20 Centimeterröhre eines Soleil'schen Instrumentes untersucht, so beträgt die Drehung für Rohrzucker 100°, für Invertzucker 36° (bei 15° C.) und für Traubenzucker 76°. Hiernach dreht ein Gran Rohrzucker 0,240, ein Gran Invertzucker 0,086, ein Gran Traubenzucker 0,182. Ist folglich die beobachtete Drehung vor der Inversion t, nach derselben t', und sind x, y, z die gesuchten Mengen Rohr-, Invert- und Traubenzucker, so erhält man unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Drehung des Invertzuckers das negative Zeichen erhält und dass der Coëfficient für die Inversion des Rohrzuckers 0,36 bei 15° C. ist (Jellet) die Gleichungen:

$$0{,}24\,x - 0{,}086\,y + 0{,}182\,z = t \qquad (1)$$
$$-0{,}24 . 0{,}36\,x = 0{,}086\,y + 0{,}182\,z = t' \qquad (2)$$

woraus folgt

$$0{,}24\,x + 0{,}086\,x = t - t'$$

und

$$x = \frac{t - t'}{0{,}326} \qquad (3)$$

Man erhält so den Gehalt an Rohrzucker in kurzer Zeit; allein man findet von den beiden anderen Zuckerarten nicht einmal die Summe, da man diese nicht durch Subtraction des Rohrzuckers von 416 Gran finden kann, indem ein Theil dieser Menge aus Wasser besteht, welches man in vielen Fällen nicht einmal durch einen Trockenversuch genau bestimmen kann. Man kann indess noch einen Schritt weiter gehen und zwar durch Anwendung der Barreswil'schen Kupferflüssigkeit, welche man vor und nach der Inversion anwendet. Der letztere Versuch liefert die Gesammtmenge der 3 Zucker, der erstere die Summe von zweien, den Invert und den Traubenzucker. Die Differenz beider Versuche entspricht dem schon gefundenen Rohrzucker. Es geht also die chemische Methode noch etwas weiter als die optische, da sie nicht allein den Rohrzucker, sondern auch die Summe der beiden anderen zu ermitteln gestattet: es bleibt demnach immer noch unentschieden, wie viel Invertzucker und wie ziel Traubenzucker vorhanden ist.

Der Verf. hat auf Veranlassung von Jellet durch Combination der optischen und chemischen Methode die Analyse zu einer vollständigen gemacht. Die optische Methode liefert den Gehalt an Rohrzucker, durch die Inversion und die Kupferprobe findet man dann die Summe der 3 Zucker unter der Annahme, dass jeder als Traubenzucker bestimmt worden ist. Man erhält also folgende Gleichungen:

$$0{,}24\,x - 0{,}086\,y + 0{,}182\,z = t \qquad (a)$$
$$1{,}16\,x - 1{,}1\,y + z = w \qquad (b)$$

wovon die erstere schon oben gefunden wurde, während die zweite die Summe w der drei Zucker nach der Inversion und der Kupferreaction liefert. Die Coefficienten in der ersten Gleichung sind wie oben angegeben, die Drehungsconstanten der Zucker; in der zweiten ist 1,16 das Verhältniss zwischen dem halben Atomgewichte des Rohrzuckers und dem des Traubenzuckers, und 1,1 dasjenige zwischen dem Atomgewichte des Invert- und des Traubenzuckers. Da nun die optische Analyse das Gewicht des Rohrzuckers geliefert hat, so ist das erste Glied jeder Gleichung bekannt und es sind also y und z leicht zu finden. Verf. hat mit dieser Methode verschiedene Rohrzucker und Syrupe analysirt. Ein Syrup gab mit einem Soleil'schen Instrument vor der Inversion 38,35°, nach der Inversion —12,15°. Dies giebt nach Gleichung (3) 154,95 Gran Rohrzucker, als in 416 Th des Syrups enthalten. Die chemische Probe wurde durch Invertirung von 34,3 Gran des Syrups ausgeführt und darin durch Kupferlösung 24,75 Gran als Traubenzucker gefunden, entsprechend 297,26 Gran in obigen 416 Gran. Setzt man nun in Gleichung (a) und (b) für x seinen Werth 154,9, ferner für t 38,35 und für w 297,26, so erhält man: y = 70,66 und z = 39,89. Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung des Syrups in 100 Th.:

Rohrzucker	37,17
Invertzucker	16,95
Traubenzucker	9,67
Wasser u. inactire Stoffe	36,31
	100,00

Bei diesem Syrup lieferte eine directe Trockenbestimmung 22 p. c. Wasser, so dass wohl noch gummiartige Stoffe zugegen sind, jedoch keinesfalls über 14,31 p. c. *(Chem. News XXI 86; Pol. Journ. CXCVI. 533.)*

Bestimmung dreier Arten Zucker in einer Lösung; von A. Dupré. Die Methode des Verf.'s bezweckt die Bestimmung des Rohr-, Trauben- und Fruchtzuckers in einer Lösung, da der Invertzucker nur ein Gemisch der beiden letzteren nach äquivalenten Verhältnissen darstellt und leicht aus den bekannten Mengen dieser zwei Zucker berechnet werden kann. Rohrzucker reducirt Kupferlösung nicht und wird auch nicht durch Erhitzen in Lösung mit kaustischem Kali verändert. Beides aber thut sowohl Trauben- wie Fruchtzucker, welcher im letzteren Falle vollkommen zerstört wird. Man kann also Rohrzucker durch Polarisation bestimmen, nachdem Trauben- und Fruchtzucker zerstört worden sind. Chemisch aber lassen sich letztere zusammen, unabhängig von der Gegenwart oder Abwesenheit von Rohrzucker, bestimmen. Man hat also nur noch die Drehung zu ermitteln, welche alle drei Zucker zusammen gewähren, um alle nothwendigen Angaben für die Berechnung eines jeden derselben zu erhalten. Da der Rohrzucker hiernach durch directe Beobachtung gefunden wird, so folgt, dass das ganze Problem in der Untersuchung eines Gemisches von Frucht- und Traubenzucker besteht. Ist Rohrzucker nicht zugegen, so kann die diesem Gemische zukommende Drehung direct gefunden werden; ist Rohrzucker zugegen, so findet man sie indirect durch Subtraction der Rohrzuckerdrehung von der Gesammtwirkung aller drei Zucker. Das von dem Verf. angewendete Jellet'sche Instrument hat eine zehnzöllige Röhre, in der eine Lösung von 1 p. c. Rohrzucker zur Compensation 0,2418 Zoll Links-Terpentinöl, 1 p. c. Fruchtzucker ebenso 1,502" einer zehnprocentigen Rohrzuckerlösung, und 1 p. c. Traubenzucker (bei 100° getr. $= C_6H_{12}O_6$) ebenso 0,836" einer zehnprocentigen Rohrzuckerlösung erforderlich. Es sei nun x die gesuchte Menge des Fruchtzuckers, y die des Traubenzuckers und p die Summe beider, in Procenten ausgedrückt, wie sie die Kupferprobe liefert; es sei ferner a die Anzahl Zolle einer zehnprocentigen Rohrzuckerlösung, welche nach der Beobachtung zur Compensation der Mischung von Frucht- und Traubenzucher erforderlich oder derselben äquivalent ist, so hat man die Gleichungen:

$$x + y = p \text{ u. } 1{,}502\,x - 0{,}836\,y = \pm a; \text{ also}$$

$$x = \frac{0{,}836\,p \pm a}{2{,}338} \text{ u. } y = p - x.$$

Für a wird das Zeichen + angenommen, wenn die Mischung beider Zucker nach links dreht und durch Rohrzuckerlösung compensirt werden muss; das Zeichen — wird angenommen, wenn die Mischung nach rechts dreht; es stellt dann a die Anzahl Zolle einer 10 procentigen Rohrzuckerlösung dar, deren Drehung gleich derjenigen des Gemisches ist, wie dies durch Links-Terpentin gefunden wird. Natürlich ist in beiden Fällen die Reduction auf die zehnzollige Röhre zu machen. *(Chem. News. XXI. 97; Pol. Journ. CXCVI. 537.)*

Normaler Zuckergehalt der Weine; von Dupré. Der Vf. bestätigt die Angabe von Petit *(C.-Bl. 1870. 35)*, dass der Zucker ein normaler Bestandtheil aller Weine ist. In beinah jedem der zahlreichen von ihm untersuchten Weine, Proben aus fast jedem Weinlande der Erde einschliessend, war ein Zuckergehalt deutlich nachzuweisen, und liess sich nach Fällen der Säure etc. mit Bleiessig und Schütteln des Filtrats mit Thierkohle in dem auf diese Weise vollkommen farblos erhaltenen Weine mit Hülfe der Fehling'schen Flüssigkeit bestimmen. Gleiches gelang auch nach der angegebenen Behandlung mittels eines guten Saccharimeters (nach Jellet). Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass die grosse Mehrzahl selbst der mehrere Jahre alten Weine einen geringen Zuckergehalt besitzt. *(Pol. Journ. CXCVI. 540.)*

Ueber das angebliche Verschwinden der in den Weintrauben enthaltenen Säure während des Reifens; von A. Dupré. Aus Versuchen, die der Vf. bereits im Jahre 1866 ausgeführt hat, hat sich Folgendes ergeben:

	Procentgehalt an Säure	Die Säure in 100 Beeren in Grammen	Der Zucker in 100 Beeren in Grammen
a) Von Riessling-Trauben			
1) ganz unreif	2,871	2,525	2,630
2) weniger unreif	1,713	1,967	13,800
3) beinah reif	1,529	1,887	19,800
b) Von Gutedel			
1) ganz unreif	2,362	2,504	0,000
2) weniger unreif	1,582	2,155	6,488
3) beinah reif	0,877	2,450	25,782
c) Von Muscateller			
1) noch unreif	1,255	2,547	21,315
2) reif	1,010	3,100	47,278

Es folgt hieraus, dass in allen Fällen der Procentgehalt des Saftes an Säure mit zunehmender Reife abnimmt; dass hingegen eine bedeutende Abnahme im Gehalte von 100 Beeren nur bei Riesslingen bemerklich ist, während in anderen Fällen die Abnahme entweder nur unbedeutend ist, oder sich in eine im letzten Falle sogar bedeutende Zunahme verwandelt, obwohl sich hierbei gleichzeitig der

Zuckergehalt mehr als verdoppelt. Es ist somit zweifellos, dass nicht in allen Fällen die Säure mit zunehmender Reife verschwindet, es scheint vielmehr, dass sich verschiedene Traubensorten sehr verschieden in dieser Hinsicht verhalten und die von Einigen angenommene Umwandlung der Weinsäure in Zucker wird somit sehr zweifelhaft. Eine solche Annahme scheint aber auch im vorliegenden Falle durch keine Gründe geboten. Verschiedene Zuckerarten finden sich wie bekannt sehr verbreitet im Pflanzenreiche, so zwar, dass alle oder doch beinah alle Pflanzen mit nicht sauren Säften Rohrzucker liefern, während solche mit sauren Säften, worunter die Weintrauben, mindestens ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker enthalten, also dasselbe Gemenge, welches durch Einwirkung von Säuren aus Rohrzucker gebildet wird (Invertzucker). Es liegt deshalb die Vermuthung sehr nahe, dass in allen diesen Pflanzen der Zucker auf ähnliche Weise entstehe und nur in sauren Pflanzen eine weitere Umwandlung in Invertzucker erleidet. Da nun im Zuckerrohre z. B. der Zucker gewiss nicht aus Weinsäure gebildet wird, so entsteht er auch wahrscheinlich in den Weintrauben nicht aus dieser Säure. Ausserdem ist der Zucker gleich der Cellulose ein Kohlenhydrat und kann also auch wie diese einfach durch Reduction des Kohlensäurehydrates entstehen:

$$6\,CH_2O_3 - 12\,O = C_6H_{12}O_6.$$

Die vorläufige Entstehung der Cellulose, deren Umwandlung in Weinsäure, dann in Aepfelsäure und endlich in Zucker ist demnach eine durchaus unnöthige Annahme. Schliesslich hat die Annahme, dass bei einem gewissen Grade der Reife die Säurebildung entweder ganz aufhört oder doch sehr gemindert wird, nichts Auffallenderes als die Thatsache, dass die Zuckerbildung erst bei einem gewissen Stadium der Reife beginnt. *(Pol. Journ. CXCVI. 541.)*

Wasserculturversuche mit Mais; von P. Wagner. Die Versuche über die Wirkung des Kreatins auf die Pflanzen waren im Wesentlichen eine Wiederholung der früher vom Vf. in gleicher Richtung angestellten Versuche *(C.-Bl. 1869. 810)* und bestätigten die dort schon ausgesprochene Vermuthung, dass *das Kreatin* der Pflanze denselben Dienst wie der Harnstoff zu leisten vermag, d. h. direct als solches von der Pflanze aufgenommen wird. In den Pflanzen selbst konnte unzersetztes Kreatin, in den Lösungen, welche als Vegetationsflüssigkeiten gedient hatten, niemals Ammoniak nachgewiesen werden. Letzteres ein weiterer Beweis dafür, dass das Kreatin unzersetzt durch die Pflanze aufgenommen wird. — Vegetationsversuche über die Wirkung von Mangansalzen auf Hafer waren schon früher von Birner und Lucanus unter Anwendung chlorfreier Lösungen, welche theils mit schwefelsaurem, theils mit phosphorsaurem Manganoxydule versetzt waren, angestellt worden *(Landwirthschaftl. Versuchsstationen, VIII. 138)*. Vf wiederholte die Versuche im Sommer 1869 mit Maispflanzen u. unter Anwendung eisenfreier, chlorhaltiger Vegetationsflüssigkeiten, denen $3\,MnOPO_5$, resp. $Mn_2O_3PO_5$ zugesetzt ward. Die Lösungen hatten folgende Zusammensetzung:

$$\text{I.}\ 2\left(\left.\begin{matrix}KO\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5\right) + \tfrac{1}{2}(3\,MnOPO_5) + CaCl + MgOSO_3 + 2\,(NH_4O,NO_5)\ \text{Concentration 1 pr. m.}$$

$$\text{II.}\ 2\left(\left.\begin{matrix}KO\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5\right) + \tfrac{1}{2}Mn_2O_3,PO_5 + CaCl + MgOSO_3 + 2(NH_4O,NO_5)\ \text{Concentration 1 pr. m.}$$

Die Pflanzen entwickelten sich in diesen Lösungen äusserst kümmerlich, es trat Chlorose ein. Zusatz von $Fe_2O_3PO_5$ führte alsbald eine Grünfärbung der Blätter herbei. Zusatz von gelbem Blutlaugensalz an Stelle des $Fe_2O_3PO_5$ ergab die gleiche Wirkung, doch beschränkte sich das Wachsthum der Pflanzen von da ab auf ein Minimum. Auch andere Pflanzen, welche durch das Wachsthum in eisenfreien Lösungen bleich geworden waren, ergrünten nach dem Zusatze des gelben Blutlaugensalzes unter Abscheidung von Berlinerblau und unter gleichzeitig eintretendem Stillstande des Wachsthums, ganz in der Weise wie dies in ähnlichen Versuchen W. Knop *(C.-Bl. 1869. 177 u. ff.)* beobachtete. Als Resultat der vom Vf. angestellten Versuche ergiebt sich (übereinstimmend mit den von Birner und Lucanus beobachteten Thatsachen), dass das Mangan, sowohl in Form des phosphors. Oxydulsalzes, als auch als phosphors. Oxydsalz der Maispflanze dargeboten, absolut unfähig erscheint, das Eisen in seiner specifischen Wirkung zur Bildung des Chlorophyll-Farbstoffes zu vertreten. *(Landwirthschaftl. Versuchsstationen. XIII. 69.)*

Technische Notizen.

Farbstoffausbeute aus den Steinkohlen. 50 Kilogr. Theer liefern im Durchschnitt 1½ Kilogr. käufliches und 750 Gr. gereinigtes Benzol, aus welchem 1½ Kilogr. käufliches Nitrobenzol hergestellt werden. Diese geben 1,150 Kilogr. Rosanilin und diese wieder 1,750 Kilogr. Rosanilinroth, aus dem 550 Gr. reines Fuchsin gewonnen werden können. Da 50 Kilogr. Steinkohlen im Durchschnitte 1½ Kilogr. Theer geben, so sind zur Darstellung von 1 Kilogr. reinen Fuchsins 3000 Kilogr. Steinkohlen erforderlich. Die gesammten Gasfabriken Europas consumiren jährlich c. 8000 Mill. Kilogr. Steinkohlen, so dass daraus c. 2,650,000 Kilogr. Fuchsin gewonnen werden können. *(Aus d. Natur 1870. Nr. 6.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 48. **Chemisches Central-Blatt.** 30. November 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgang ist 6 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

Witte, Zusatz zu der Notiz (C.-Bl. 1870. 657) über die spec. Wärme der Luft bei constantem Volumen. *(Poggend. Ann. CXLI. 317.)* — **W. Grüne**, Chemische Wirkungen des Lichts in der Färberei, Fortsetzung. *(Musterztg. 1870. 350.)* — ***E. Hagenbach**, Die optischen Eigenschaften des Blattgrüns. *(Poggend. Ann. CXLI. 245.)* — **Des Cloizeaux**, Die optischen Eigenschaften des Benzils und einiger Körper aus der Kampherfamilie, im krystallisirten und aufgelösten Zustande. *(Poggend. Ann. CXLI. 300; C.-Bl. 1870. 418.)* — **v. Wüllerstorf**, Zur wissenschaftlichen Verwerthung des Aneroids. *(Wien. Anz. XXI. Nr. 20; Polyt. J. CXCVIII. 260.)* — ***H. C. Sorby**, Anwendung des Spectroskops zu technischen Untersuchungen und zur Entdeckung von Fälschungen. *(Polyt. J. CXCVIII. 243.)* — **A. W. Siemens'** neues *Pyrometer* misst die Zunahme des Widerstandes des Platins für elektrische Ströme beim Steigen der Temperatur. *(Ingén. 1870. 193; Polyt. Journ. CXCVIII. 258.)* — **A. Lamy**, Ein neues Pyrometer. *(Pogg. Ann. CXLI. 304; C.-Bl. 1869. 832.)* — **A. Lamy**, Eine neue Art von Thermometern. *(Pogg. Ann. CXLI. 308; C.-Bl. 1870. 431.)* — **Perrot's** Muffelofen für Gasheizung. *(B.- u. H.-Ztg. XXIX. 398.)*

W. Heintz hat *Ammoniak auf die α-Chlorpropionsäure* (Aethylidenchlorpropionsäure) *und auf die β-Jodpropionsäure* (Aethylenjodpropionsäure) einwirken lassen und die dabei entstehenden Amidosäuren näher untersucht. Aethylidenchlorpropionsäure (aus Milchsäure) wurde mit wässrigem Ammoniak gekocht, der entstandene Salmiak durch Krystallisation möglichst entfernt, die Lösung wiederholt mit Bleiglätte eingedunstet, der trockne Rückstand mit Wasser ausgezogen, aus der Lösung eine Spur Chlor mit Silberoxyd, durch Schwefelwasserstoff Blei und Silber entfernt. Beim Verdunsten hinterblieben süss schmeckende Krystalle, welche mit Kupferoxyd sehr schön dunkelblaue prismatische Krystalle von *Alanin*-Kupfer gaben, das mit dem aus Aldehydammoniak dargestellten Alaninkupfer identisch erwies (gef. 7,1 p. c. $H_2Θ$ und 30,5 ЄuΘ; ber. 6,99 $H_2Θ$ u. 30,85 ЄuΘ). Die grüne Mutterlauge enthielt nur eine Spur organischer Substanz. Das unlösliche Bleisalz enthielt nur Milchsäure (im Kalksalze gef. 29,27 p. c. $H_2Θ$ und 18,12 ЄaΘ, ber. 29,22 $H_2Θ$ und 18,18 ЄaΘ), welche die Hauptmasse der Producte ausmachte. Beim Kochen von Aethylidenchlorpropionsäure mit alkoholischem Ammoniak fand nur sehr langsam Reaction statt; durch Zusatz von etwas wässrigem Ammoniak (nach 6tägigem Kochen) wurde sie beschleunigt. In dem unlöslichen Bleisalze war ausser Spuren stickstoffhaltiger Substanz (worunter wahrscheinlich Alanin) nur Milchsäure enthalten (gef. im Kalksalze zweimal 29,08 p. c. $H_2Θ$, 18,77 und 18,42 p. c. ЄaΘ); die von dem unlöslichen Bleisalze getrennte Flüssigkeit enthielt nur *Aethoxypropionsäure* (im Kalksalze gef. 42,90—43,85 p. c. Є, 6,66—6,98 H, 14,66—14,91 Єa; ber. nach $Є_{10}H_{18}ЄaΘ_6$ 43,80 Є, 6,57 H, 14,60 Єa; das lufttrockene Salz verlor bei 100—150° 11,44 und 11,83 p. c. $H_2Θ$, ber. ($2H_2Θ$) 11,6 p. c.). Kocht man Aethylidenchlorpropionsäure mit absolutem Alkohol allein, so entsteht reiner Chlorpropionsäureäther; das alkoholische

Ammoniak wirkt auf die Aethylidenchlorpropionsäure also vorzugsweise wie Ammoniumäthylat. — Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Glycerinsäure entsteht, wie WICHELHAUS angab, gegen die Theorie, nicht Dichlorpropionsäure, sondern Monochlorpropionsäure; im Barytsalze des Productes fand E. SCHMIDT 20,05 p. c. Є, 2,48 H, 19,59 Cl, 39,10 Ba (ber. nach $Є_6H_8Cl_2BaΘ_4$ 20,45 Є, 2,28 H, 20,17 Cl, 38,92 Ba). Vf. liess jedoch nicht auf diese, sondern auf die β-Jodpropionsäure das Ammoniak einwirken. Das wässrige und das alkoholische Ammoniak verhielten sich dabei gleich; nur schieden sich bei Anwendung des alkoholischen Ammoniaks neben dem Jodammonium kleine Krystalle (zarte mikroskopische sechsseitige Täfelchen) aus, die sich durch Alkohol vom Jodammonium trennen liessen und sich als Aethylendilactamidsäure erwiesen. Das Zersetzungsproduct der β-Jodpropionsäure mit Ammoniak wird wiederholt mit Bleioxyd eingedampft und der Abdampfungsrückstand mit Wasser ausgezogen, wobei alle organische Substanz in Lösung geht. Aus der heissen Lösung fällt heisser Alkohol ein basisches Bleisalz der Dilactamidsäure in farblosen Nadeln, aus deren Lösung durch Kohlensäure Blei gefällt, während gleichzeitig aus verdünntem Alkohol krystallisirendes weisses, saures dilactaminsaures Blei, $Є_{12}H_{20}PbN_2Θ_8$, gebildet wird (gef. 26,92 p. c. Є, 3,97 H, 39,31 Pb, 5,24 N; ber. 27,32 Є, 3,80 H, 39,28 Pb, 5,81 N). Die aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Dilactamidsäure bildet zunächst einen dicken Syrup, der nur allmälig ein wavellitähnliches Ansehen annimmt. Versetzt man die warme Lösung der mit Ammoniak neutralisirten Säure mit salpetersaurem Silber, so entsteht zunächst das fast unlösliche dilactamidsaure Silber, $Є_6H_9Ag_2NΘ_4$ (gef. 19,22 p. c. Є, 2,59 H, 57,22 u. 57,39 Ag, 3,69 N; ber. 19,20 Є, 2,40 H, 57,60 Ag, 3,73 N), das man durch Waschen mit Wasser reinigt, während das Filtrat beim Erkalten, namentlich auf Zusatz von mehr Silberlösung, farblose, durch Umkrystallisiren leicht zu reinigende Krystalle von *dilactamidsalpetersaurem* Silber, $Є_6H_{10}Ag_2N_2Θ_7 + {}^1/_2 H_2Θ$ absetzt (gef. im trocknen Salze 16,41 p. c. Є, 2,34 H, 49,28 und 49,21 Ag; ber. 16,44 Є, 2,28 H, 49,32 Ag; bei 100° gef. 5,63 und 5,67 $H_2Θ$, ber. 5,81). Saures dilactamidsalpetersaures Silber lässt sich von dem neutralen Salze trennen, wenn man zur wässrigen Lösung heissen Alkohol bis zur beginnenden Trübung hinzufügt, wobei das neutrale Salz in Kugeln und Warzen von feinen Nädelchen auskrystallisirt; beim Abkühlen der Mutterlauge auf — 10° gewinnt man das saure Salz in ziemlich langen farblosen Nadeln, die man mit Alkohol auswäscht (gef. 13,94 p. c. Є, 2,83 H, 41,79 und 41,77 Ag; ber. nach $Є_3H_7AgN_2Θ_5$ 13,90 Є, 2,70 H, 41,70 Ag); das saure Salz löst sich in Wasser und in Alkohol leichter als das neutrale und verpufft beim Erhitzen. Das dilactamidsalpetersaure Silber lässt sich leicht in das dilactamidsaure Salz verwandeln, wenn man die Lösung so lange mit Ammoniak versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; aus dem letzteren Salze erhält man die Säure selbst durch Schwefelwasserstoff; nur einmal gelang es, die nicht sehr dickflüssige Lösung derselben durch Zusatz krystallisirter Säure sofort zur Krystallisation zu veranlassen (glänzende Krystallblätter und flache Nadeln). In der Dilactamidsäure, $Є_6H_{11}NΘ_4$, wurde gef. 44,49 p. c. Є, 6,84 H, 8,60 N (ber. 44,72 Є, 6,83 H, 8,70 N). Die salpetersaure Dilactamidsäure, durch Zersetzen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten im Vacuum erhalten, bildet einen Syrup; krystallisirtes dilactamidsalpetersaures Blei konnte aus ihr nicht erhalten werden; die mit Kupferoxyd gesättigte Säure krystallisirt gleichfalls nicht, Alkohol fällt aus der conc. Lösung aber ein Gemenge von dilactamidsaurem und dilactamidsalpetersaurem Kupfer mit Kupferoxydhydrat. Das Barytsalz sowie das Kupfer- und Zinksalz der Dilactamidsäure sind amorph. Versetzt man das mit Blei behandelte ursprüngliche Product mit überschüssigem Silberoxyd, so fällt dilactamidsaures Silber. Das sich schnell schwärzende Filtrat giebt nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff einen Syrup, der auch mit Baryt, Zink, Kupfer, Silber kein krystallinisches Salz bildet. Aus demselben erhält man aber die *Aethylenlactamidsäure*, $Є_3H_7NΘ_2$, wenn man den Syrup mit Aether schüttelt (wobei auch stickstoffhaltige Substanz in Lösung geht), das Ungelöste mit absolutem Alkohol auskocht, wobei der Rückstand bröcklich wird, diesen in wenig Wasser löst und Alkohol zusetzt; der syrupartige Niederschlag wird dann allmälig concentrisch-strahlig krystallinisch (gef. 40,47 p. c. Є, 7,94 H, 15,53 N; ber. 40,45 Є, 7,87 H, 15,73 N). Das Aethylenalanin löst sich sehr leicht in Wasser, löst sich auch in verdünntem Alkohol, in absolutem Alkohol, auch in kochendem, nur wenig; aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in farblosen, anscheinend schief rhombischen Prismen; erst bei 170° bräunt es sich und sublimirt äusserst langsam in federförmigen Nädelchen. Es reagirt äusserst schwach sauer (in reinem Zustande wahrscheinlich neutral), schmeckt süsslich und bildet mit Säuren und Basen Verbindungen. Das Kupfersalz, das sich viel leichter in Wasser löst als das Aethylidenalaninkupfer, bildet grosse dunkelblaue Prismen, $Є_6H_{12}ЄuN_2Θ_4 + 5 H_2Θ$ (in dem getrockneten Salze gef. 30,45 p. c. Є, 5,27 H, 26,13 Єu, ber. 30,08 Є, 5,01 H, 26,48 Єu; bei 100° gef. 28,5 und 29,4 $H_2Θ$, ber. 27,3); die Krystalle verwittern schnell an der Luft, zerfallen dabei allerdings nicht, werden aber blassblau und undurchsichtig. Für die beschriebenen Verbindungen stellt Vf. folgende Formeln auf:

NH_2	HN_2	$ƟH_2.ƟH_2.ƟƟƟH$
$ƟH.ƟH_3$	$ƟH_2$	NH
$ƟƟ.ƟH$	$ƟH_2$	$ƟH_2.ƟH_2ƟƟƟH$
	$ƟƟƟH$	
Alanin	Aethylenalanin	Diäthylenlactamidsäure
Aethylidenlactamidsäure		

(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 25.) — *Diglykolamidsalpetersaures Silber* erhält man nach **W. Heintz** in grossen Krystallen, wenn man conc. heisse Lösungen von 1 Mol. Diglykolamidsäure und 2 Mol. salpetersaurem Silber mischt; die Mutterlauge giebt auf Zusatz von heissem Alkohol noch mehr desselben (gef. 11,63 p. c. Ɵ, 1,62 H, 52,67 und 52,49 Ag; ber. nach $Ɵ_4H_6Ag_2N_2Ɵ_7$ 11,71 Ɵ, 1,46 H, 52,68 Ag); das Salz enthält 1 $H_2Ɵ$ (gef. 4,27, ber. 4,21). Die Krystalle sind farblos, nehmen jedoch einen etwas grauen Ton an, bilden gestreckte rhombische Tafeln, zersetzen sich beim Erhitzen ohne eigentliche Verpuffung unter Hinterlassung metallischen Silbers, lösen sich nicht in Alkohol und zersetzen sich durch Wasser, wie das dilactamidsalpetersaure Silber, in unlösliches diglykolamidsaures Silber und Salpetersäure, die etwas diglykolamidsaures Silber gelöst enthält, so dass bei vorsichtigem Verdunsten wieder etwas diglykolamidsaures Silber auskrystallisirt. Darnach sollte die Verbindung eigentlich salpetersaures diglykolamidsaures Silber heissen. Behandelt man das in Wasser vertheilte Salz mit Schwefelwasserstoff und dunstet ein, so erhält man salpetersaure Diylykolamidsäure. Kocht man die Lösung der salpetersauren Dgilykolamidsäure mit Bleioxyd und filtrirt, so scheidet das Filtrat feine seideglänzende Nadeln von diglykolamidsaurem Blei, $Ɵ_4H_5PbNƟ_4$, ab (gef. von Münch 13,90—14,42 p. c. Ɵ, 1,77—1,94 H, 60,99 - 61,38 Pb; ber. 14,20 Ɵ, 1,48 H, 61,24 Pb), die nach dem Waschen und Umkrystallisiren frei von Salpetersäure sind; die Mutterlauge der Krystalle giebt beim Verdunsten einen Syrup. Krystallisirtes diylykolamidsalpetersaures Blei konnte nicht erhalten werden, weder durch Zersetzen des Silbersalzes mit Chlorblei, noch durch Lösen von diglykolamidsaurem Blei in verdünnter heisser Salpetersäure, noch durch Vermischen conc. Lösungen gleicher Mol. Diglykolamidsäure und salpetersaurem Blei; sich ausscheidende Krystalle waren salpetersaures Blei. Die tiefblaue Lösung von Kupferoxyd in salpetersaurer Diylykolamidsäure liefert beim Verdunsten kleine dunkelblaue Krystalle und einen dunkelblauen Syrup; Wasser scheidet diglykolamidsaures Kupfer ab, und bildet eine blaue Flüssigkeit. Ebenso verhält die Lösung gleicher Aeq. diglykolamidsalpeters. Silber u. Kupferchlorid. Eine Lösung von diglykolamidsaurem Kupfer in verdünnter Salpetersäure oder gleicher Mol. Diylykolamidsäure und Kupfernitrat liefern beim Verdunsten einen dicken blauen Syrup, aus welchem Alkohol wieder nur diglykolamidsaures Kupfer abscheidet. Auch diglykolamidsalpetersaurer Baryt konnte nicht dargestellt werden. *(a. a. O. 51.)*

L. Barth berichtet ausführlicher über die *Umwandlung des Phenols beim Schmelzen mit Kalihydrat* (vergl. *C.-Bl. 1870. 705.)* Es wurde so lange geschmolzen, bis die Masse gelbbräunlich und syrupdick geworden war und überzulaufen drohte; dann wurde in Wasser gelöst, angesäuert u. mit Aether geschüttelt, die braune ätherische Lösung mit kohlensaurem Ammoniak geschüttelt und mit dem Scheidetrichter von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennt, diese mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug aus der ammoniakalischen Flüssigkeit gab beim Verdunsten Krystalle, die durch Digestion mit Thierkohle und endlich durch Zusatz von Bleizucker von einer braunen Beimengung befreit wurden. Beim Concentriren der Lösung schieden sich zunächst feine verwachsene Nädelchen ab, welche mit Eisenchlorid violet wurden, die Form der *Salicylsäure* besassen, wasserfrei waren u. die Zusammensetzung der Salicylsäure, $Ɵ_7H_6Ɵ_3$, hatten (gef. 60,8 p. c. Ɵ und 4,5 H; ber. 60,9 Ɵ und 4,3 H). Ihr Schmelzpunkt wurde bei 150° gefunden, nach dem Sublimiren jedoch bei 155°. Die letzten Mutterlaugen lieferten ein Gemenge von Nadeln und mikroskopischen Blättchen; durch anhaltendes Kochen mit Wasser wurde die Salicylsäure entfernt; zurück blieben Krystalle (1 p. c. des zersetzten Phenols) vom Habitus der *Oxybenzoësäure*, die süss schmeckten und bei 197° schmolzen; eine Spur Verunreinigung musste auch hier den Schmelzpunkt herabgedrückt haben. Paraoxybenzoësäure konnte nicht nachgewiesen werden. Die mit kohlensaurem Ammoniak behandelte ätherische Lösung hinterliess ein dickliches Oel, von dem bis 200° fast reines Phenol (die Hälfte des angewandten) abdestillirte (Siedep. 183—184°, Schmelzp., Elementaranalyse); bis 300° steigt die Temperatur constant, dann rasch bis 340°, von wo ein gelbes, in der Vorlage äusserst zähes Oel (12—15 p. c. des angewandten Phenols) übergeht, in hoher Temperatur noch (4—5 p. c.) braune Substanz, zuletzt Wasser, in der Retorte bleibt poröse Kohle. Der mittlere Antheil des Destillates wurde in Sodalösung gelöst und mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Hauptmenge in Lösung ging (aus der ungesäuerten rückständigen Sodalösung nahm Aether wenig eines zähflüssigen Oeles auf). Das in Aether gelöste Oel ging fast vollständig bei 340—350° über, war gelblich und nach dem Erkalten wieder zäh; beim Destilliren zersetzt sich immer ein kleiner Theil; nach mehrwöchentlichem Stehen zeigte das Oel auf der Oberfläche Krystallansätze. Das Oel besitzt einen schwach aromatischen,

an Phenol erinnernden Geruch und löst sich etwas in Wasser; die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid wie das Phenol; es löst sich auch in Kali (und wird diesem durch Aether nicht entzogen) in Alkohol und in Aether, schwieriger in Ammoniak; die wässrige und ammoniakalische Lösung geben mit Bleizucker flockige Niederschläge. Selbst verdünnte Salpetersäure greift es in der Wärme ziemlich energisch an; es entsteht ein braunes Harz, das bei längerer Einwirkung verschwindet; Wasser fällt aus der gelben Lösung amorphe gelbe Flocken eines Nitroproductes. Brom giebt mit der wässrigen Lösung keine Trübung; das Bromproduct ist amorph. Es besitzt die Zusammensetzung eines *Diphenols*, $\Theta_{12}H_{10}\Theta_2$ (gef. 77,4 Θ und 5,5 H, 77,2 Θ und 5,7 H; ber. 77,4 Θ und 5,4 H) besitzt aber andere Eigenschaften als der Diphenylalkohol von Griess. Mit Phosphorchlorid bildet das Diphenol einen chlorhaltigen amorphen, fast in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper; mit conc. Schwefelsäure eine Sulphosäure, deren Bariumsalz gummiartig eintrocknet. Erhitzt man es mit der entsprechenden Menge Kalihydrat (wodurch es zu einer in der Kälte festen Masse wird), mit Jodmethyl und etwas Alkohol auf 120—130°, so bildet es *Dianisol*, $\Theta_{14}H_{14}\Theta_2$ (gef. 78,3—78,7 p. c. Θ und 6,3—6,7 H; ber. 78,5 Θ und 6,5 H, welches der mit Kalilauge alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Aether entzogen wird; dieses ist eine ziemlich dünnflüssige Flüssigkeit von aromatischem Geruche, welche beim Rectificiren bei 310 bis 320° übergeht; das mehrfach destillirte Oel durchsetzt sich binnen einigen Tagen mit einem weissen Krystallpulver, von welchem das Oel durch Aether getrennt werden kann; die mikroskopischen Krystalle, wahrscheinlich Quadratoktaëder, schmelzen bei 146°, sind in Wasser, in kaltem Aether und Alkohol unlöslich, etwas löslich in heissem Aether und besassen gleichfalls die Zusammensetzung des Dianisols (gef. 78,6 p. c. Θ und 6,7 H). Das flüssige Dianisol giebt ein amorphes Bromproduct und ein undeutlich krystallisirtes Nitroproduct; das krystallisirte Dianisol auch, wie es scheint, ein amorphes Brom-, aber ein in prachtvollen langen verfilzten Nadeln krystallisirendes Nitroproduct. Das zu den Versuchen verwendete Phenol war rein, enthielt kein Kresol; ganz dieselben Resultate wurden erhalten mit Phenol, das mehrmals über Kalk destillirt und rectificirt worden war, ferner mit Phenol, das in der angegebenen Weise zweimal mit Kali geschmolzen war, und endlich mit chemisch reinem, aus Oxybenzoësäure dargestelltem Phenol. Weitere Producte als die aufgezählten (auch keine Ameisensäure) bilden sich nicht in nennenswerthen Mengen. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 93.)* — **C. Senhofer**, Ueber *Bromphenolsulphosäuren (C.-Bl. 1870. 706.)* Setzt man zur wässrigen Lösung von phenolparasulphosaurem Kali 1 Mol. Brom, so erhält man, wenn nöthig durch Concentriren, *dibromphenolparasulphosaures* Kali bald in feinen Nadeln, bald in Warzen oder kleinen Blättchen. Die freie Säure, $\Theta_6H_4Br_2S\Theta_4$, erhält man durch Fällen des Kalisalzes mit Bleiessig und Zersetzen des ausgewaschenen Niederschlages mit Schwefelwasserstoff; das Filtrat wird erst auf dem Wasserbade, dann im trocknen Vacuum concentrirt, in wasserfreiem Aether gelöst und der Verdunstungsrückstand aus Wasser umkrystallisirt. Kleine rektanguläre, an der Luft nicht vollkommen trocknende Tafeln; giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Reaction, die auf Zusatz von Soda verschwindet; basisch essigs. Blei fällt sie, neutrales nicht; bei Erwärmen mit Salpetersäure scheidet sich unter Bildung von Bromwasserstoff und Schwefelsäure ein gelber Körper in mikroskopischen rhombischen Tafeln ab. In Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, schwerer in Aether; zersetzt sich leicht beim Trocknen. (In der trocknen Säure gef. 21,87 p. c. Θ, 1,42 H, 47,97 Br und 9,62 S; ber. 21,68 Θ, 1,2 H, 48,2 Br und 9,64 S). Das neutrale Kalisalz $\Theta_6H_3Br_2S\Theta_4K$ (gef. 19,65 p. c. Θ, 1,13 H, 43,28 Br, 8,94 S, 10,61 K; ber. 19,46 Θ, 0,81 H, 43,24 Br, 8,65 S, 10,54 K), krystallisirt, wie bemerkt, in zwei Formen, in Blättchen wasserfrei oder in concentrischen Nadeln, mit 1 $H_2\Theta$ (gef. 4,87, ber. 4,64 p. c). Die wässrige Lösung des Salzes reagirt schwach sauer. Das basische Kalisalz, $\Theta_6H_2Br_2S\Theta_4K_2 + 2H_2\Theta$ (gef 17,64 p. c. K, ber. 19,12; gef. bei 140° 8,24, ber. 8,11 $H_2\Theta$), erhält man in gelblichen lang gezogenen Blättchen durch Neutralisiren der kochenden Lösung des neutralen Salzes mit kohlensaurem Kali und Concentriren. Das neutrale Barytsalz, $2(\Theta_6H_3Br_2S\Theta_4)Ba + 2H_2\Theta$ (gef. im trocknen Salze 16,95 p. c. Ba, ber. 17,17; gef. bei 150° 8,06 p. c. $H_2\Theta$, ber. 8,26), entsteht als weisser krystallinischer Niederschlag bei Zusatz von Chlorbarium zur heissen conc. Lösung des Kalisalzes; durch Umkrystallisiren in feinen Nadeln zu erhalten, die an der Luft opak werden. Dieses Salz ist möglicher Weise identisch mit dem der Dibromphenolsulphosäure von Schmitt *(Ann. Ch. Pharm. CXX. 161.)* Das basische Barytsalz, $\Theta_6H_2Br_2S\Theta_4Ba + 4H_2\Theta$ (gef. bei 160° 13,16 p. c., ber. 13,36 $H_2\Theta$; dann gef. 29,31, ber. 29,34 p. c. Ba), wie das basische Kalisalz erhalten, krystallisirt leicht in langen Nadeln, löst sich leichter als das neutrale Barytsalz. Das Cadmiumsalz erhält man durch Auflösen von kohlens. Cadmium in der freien Säure in concentrischen Nadeln, deren Cadmiumgehalt einem Gemische von neutralem u. basischem Salze entspricht. Ein Gemisch basischer Bleisalze (gef. 57,62 p. c. Pb) erhält man beim Fällen des neutralen Kalisalzes mit Bleiessig als undeutlich krystallinisches Pulver. Aus der Mutterlauge des dibromphenolparasulphosauren Kalis krystallisirten bei weiterem Eindampfen nach dem Behandeln mit Kohle schwach gelbe vierseitige abgestumpfte Prismen von *monophenolparasulphosaurem* Kali, $\Theta_6H_4BrS\Theta_4K$ (gef. 24,83 p. c. Θ, 1,56 H, 27,29 Br, 11,29 S, 13,26 K; ber. 24,74 Θ,

1,37 H, 27,49 Br, 11,0 S, 13,4 K). Gegen Eisenchlorid verhält es sich wie das Dibromphenolsulphosalz; durch Bleiessig wird es gefällt; beim Erwärmen mit conc. Salpetersäure giebt es, unter Bildung von Bromwasserstoff, lange schwer lösliche Nadeln. Das Salz wurde mit Kali geschmolzen und die angesäuerte Schmelze mit Aether geschüttelt, wobei eine in gekreuzten Nadeln krystallisirende Säure in Lösung ging, die mit Eisenchlorid eine violette Reaction gab. Die Mutterlaugen der letzterwähnten Sulphosäure enthielten ausser Bromwasserstoff und Bromkalium noch freie Sulphosäure. Die wässrige Lösung des phenolmetasulphosauren Kalis trübt sich beim Zusatz von 1 Mol. und scheidet allmälig gelbe Krystalle von *dibrommetaphenolsulphosaurem* Kali ab, die sich beim Concentriren der Lösung noch vermehren; gleichzeitig bildet sich eine geringe Menge in heissem Wasser unlöslicher gebromter Benzole. Das Salz tritt in seideglänzenden Blättchen und feinen Nadeln auf, von denen die Blättchen beim Umkrystallisiren immer mehr verschwinden. Die freie Säure wurde in derselben Weise dargestellt, wie die Dibromparaphenolsulphosäure. Sie bildet concentrische, auf dem Bruche weisse, an der Oberfläche rothbraune Nadeln, und ändert durch Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem sie zerfliesst, ihr Ansehen nicht. Sie giebt schon mit Bleizucker ein unlösliches Salz. Eisenchlorid färbt sie (auch in der ätherischen Lösung) violet; durch kohlens. Natron verschwindet die violette Farbe, nachdem sie zuerst schmutzig-roth geworden ist. Beim Erwärmen mit conc. Salpetersäure giebt sie in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle, während die Flüssigkeit dabei gelb wird. Die Dibrommetaphenolsulphosäure hat die Zusammensetzung $C_6H_4Br_2SO_4$ (gef. 21,42 p. c. C, 1,7 H, 48,02 Br, 9,48 S; ber. 21,68 C, 1,2 H, 48,29 Br u. 9,64 S), zerfliesst an der Luft, verbreitet bei 100° ohne merklichen Gewichtsverlust den Geruch nach Bromphenol und schmilzt bei 118—120°. Das neutrale Kalisalz, $C_6H_3Br_2SO_4K$, bildet feine zerbrechliche Nadeln, die durch oftes Umkrystallisiren ihre gelbe Farbe völlig verlieren (gef. 19,29 p. c. C, 1,07 H, 43,44 Br, 8,74 S, 10,58 K; ber. 19,46 C, 0,81 H, 43,24 Br, 8,65 S, 10,54 K). Das basische Kalisalz (gef. 18,94, ber. 19,14 p. c. K) entsteht durch Neutralisiren des neutralen; es ist so leicht löslich, dass es erst vor dem Eintrocknen der Flüssigkeit Krystallmassen ausscheidet; aus heissem verdünnten Alkohol setzt es sich in langen glänzenden Blättchen ab, die auf dem Filter schnell opak werden. Das neutrale Barytsalz fällt als krystallinischer Niederschlag, der beim Umkrystallisiren weisse, wasserfreie Blättchen liefert; es enthält etwas basisches Salz beigemischt (gef. 17,45, ber. 17,17 p. c. Ba). Die siedende Lösung der freien Säure giebt beim Neutralisiren mit Barytwasser ein weisses ziemlich lockeres Pulver von kleinen Krystallen, das basische Barytsalz (gef. 29,02, ber. 29,33 p. c. Ba). Das Cadmiumsalz bildet sehr leicht lösliche, gelbe, undeutliche Blättchen, $C_6H_3Br_2SO_4Cd + 1\frac{1}{2}H_2O$ (im trockenen Salze gef. 24,2, ber. 25,3 p. c. Cd). Das Bleisalz, $C_6H_3Br_2SO_4Pb$, wird aus dem neutralen Kalisalze mit Bleizucker gefällt, bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein weisses lockeres Pulver (gef. 38,84, ber. 38,41 p. c. Pb). Aus der Mutterlauge des Dibromsulphosalzes krystallisirt eine geringe Menge Kalisalz der *Monobrommetaphenolsulphosäure* in konisch zugespitzten Nadeln, die erst mit Thierkohle entfärbt, dann in das Bleisalz verwandelt wurden; die hieraus gewonnene Säure bildete eine schwach röthliche, sehr hygroskopische Masse. Das Kalisalz $C_6H_4BrSO_4K$, ist wasserfrei (gef. 24,93 p. c. C, 1,56 H, 27,02 Br, 11,29 S, 13,31 K; ber. 24,74 C, 1,37 H, 27,49 Br, 11,0 S, 13,4 K). Das neutrale Barytsalz (gef. 21,77, ber. 21,31 p. c. Ba), durch Lösen von kohlensaurem Baryt in der freien Säure erhalten, bildet gelbe, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche, wasserfreie Krystalle. Das neutrale Kupfersalz (gef. 11,47, ber. 11,14 p. c. Cu) wird durch Lösen von Kupferoxydhydrat in der freien Säure erhalten; die gelbgrüne Lösung lässt im Vacuum leicht lösliche braune, dendritenartig verwachsene Nadeln. — Mit schmelzendem Kali giebt das Kalisalz der Monobrommetaphenolsulphosäure dasselbe Product, wie das der Parasäure, so dass es scheint, als ob in beiden Säuren das Brom u. der Schwefelsäurerest dieselben Wasserstoffe des Phenols abwechselnd ersetzten. *(Ann. Ch. Ph. CLVI. 102.)*—
O. Rembold behandelte Gallussäure bei 120° mit Arsensäure (2:1), wusch das Product mit Wasser und liess auf den unlöslichen, grösstentheils aus *Ellagsäure* bestehenden Rückstand Natriumamalgam einwirken *(C.-Bl. 1870. 706).* Der ätherische Auszug der angesäuerten und filtrirten Flüssigkeit enthält mehrere, durch ihre Löslichkeit in Wasser verschiedene Körper. Am constantesten gewinnt man einen blassgelben, mit einem Stiche ins Grünliche versehenen, in büschelförmigen seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper. Derselbe löst sich schwer in kaltem Wasser, giebt mit Chlorkalk eine schmutzig-violette, dann bräunlich werdende, schliesslich nahezu verschwindende Farbenreaction. Mit Eisenchlorid färbt er sich blaugrün, später grün, auf Zusatz von Sodalösung missfarbig grünlich-braun. Mit Ammoniak wird er bräunlich, mit Silbernitrat braunschwarz (von reducirtem Silber), mit Salpetersäure gelblich, beim Erhitzen dunkler; Bromwasser erzeugt keine Trübung; von conc. Schwefelsäure wird die Substanz unter theilweiser Lösung gelb gefärbt; ein Körnchen mit Braunstein und conc. Schwefelsäure verrieben giebt eine schöne purpurrothe Färbung. Der Körper ist eine äusserst schwache Säure; seine Salze der alkalischen Erden oxydiren sich schnell an der Luft, doch scheint er ein krystallinisches Barytsalz zu liefern, wenn er im Wasserstoffstrome mit kohlens. Baryt behandelt wird. Seine Zusammensetzung entspricht am nächsten $C_{14}H_{10}O_7$ (gef. im Mittel 57,7 p. c. C u. 3,4 H; ber. 57,9 C u. 3,4 H). Seltner erhält

man eine ebenfalls in Wasser sehr schwer lösliche krystallinische, farblose, sehr schwach saure Substanz, $C_{12}H_{10}O_8$ (gef. 50,9 p. c. C u. 3,5 H), welche mit Eisenchlorid eine rothe Färbung giebt. Die in Wasser leichter löslichen Bestandtheile des ätherischen Auszugs besitzen eine deutlichere saure Reaction; insbesondere konnte daraus ein in gekreuzten Blättchen krystallisirender Körper mit blaugrüner Eisenreaction erhalten werden. *(Ann. Chem. Pharm. CLVI. 116.)*

Böttger giebt an, dass bei der Elektrolyse von salpetersaurem Wismuthe an der Anode (Platin) neben Wismuthsuperoxyd eine ungewöhnlich grosse Menge *Ozon* auftritt; bei der Elektrolyse von Silber- und Bleisalzen bildet sich zwar auch Superoxyd, aber kein Ozon. *(Polyt. Notizbl. XXV. 320.)* — **J. L. Soret**, Bemerkungen über eine Abhandlung von O. Wolffenstein, die Dichtigkeit des Ozons betreffend. *(Poggend. Ann. CXLI. 294; C.-Bl. 1870. 423.)* — **F. Stolba** giebt an, dass *tellurige Säure* beim Kochen mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge und Traubenzucker zu Metall reducirt wird, vollständig bei hinlänglich langem Kochen. Dieses Verhalten lässt sich verwenden zur Abscheidung der letzten Reste der tellurigen S. aus ihren Lösungen. Da selenige Säure auf diese Weise nicht reducirt wird, liesse sich das Tellur vom Selen vielleicht so trennen. *(Polyt. J. CXCVIII. 262.)* — **W. Weldon**, Chlorfabrication mittels fortwährend regenerirten Calciummanganits. *(Polyt. Journ. CXCVIII. 227; C.-Bl. 1870. 723.)* — **F. Stolba** bestimmt den Kohlenstoffgehalt des *Graphits* durch Glühen von ungefähr 0,5 Grm. entwässertem Graphit in einem Platintiegel mit übergreifendem durchbohrten Deckel; durch die etwa 1/4 der Deckelfläche einnehmende Oeffnung findet ein lebhafter Luftzug statt, so dass bei fleissigem Wenden des Tiegels oder Rühren des Inhalts mit Platindraht die Verbrennung in der stärksten Hitze nur 3—4 Stdn. beansprucht. Die Asche bleibt dabei rein zurück, doch findet man häufig zu wenig, weil manche im Graphit enthaltenen Silicate ihr Wasser nur sehr schwer ganz abgeben und der Gehalt schuppiger Graphitsorten an Glimmer zur Bildung von Fluorsilicium Anlass giebt. Den Gewichtsverlust der Platintiegel *(C.-Bl. 1870. 737.)* soll man in Rechnung bringen. Im Sauerstoffstrome lässt sich die Verbrennung nicht vornehmen, weil Mineralstoffe entweder fortgerissen werden, oder schmelzen und Graphit einschliessen. *(Polyt. J. CXCVIII. 213.)* — **F. Stolba** empfiehlt den *Nachweis des Cäsiums als Cäsiumzinnchlorid*. Das C. wurde aus dem Lipidolithe von Rozna in Mähren dargestellt, der von etwa 6 Pf. 20 Grm. Cäsiumzinnchlorid gab. Der Lepidolith wurde nach Zusatz von Flussspath mit Schwefelsäure auf Kieselflusssäure verarbeitet; aus dem Rückstande wurde unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kali reiner Rubidium-Cäsiumalaun dargestellt, dieser in viel heisser Salzsäure gelöst und die Lösung mit Zinnchloridlösung versetzt, wobei ein massiger Niederschlag von Cäsiumzinnchlorid fiel, der mit conc. Salzsäure gewaschen, nochmals in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und mit conc. Salzsäure gefällt wurde. Der Niederschlag besteht aus Oktaëdern oder Combinationen des Oktaëders mit dem Hexaëder u. besitzt bei 20,5° eine Dichte von 3,33[illegible]. Die Reagentien müssen frei sein von Ammoniak weil das Ammoniumzinnchlorid (Oktaëder) in conc. Salzsäure gleichfalls unlöslich ist. Das Ammoniumzinnchlorid sublimirt beim Erhitzen, während das Cäsiumzinnchlorid beim Erhitzen rauchendes Zinnchlorid entwickelt und schliesslich unter Schäumen zu einer emailleartigen gelblichen Masse schmilzt. Man zersetzt es durch Erhitzen mit Salmiak im bedeckten Porcellantiegel bei mässiger Temperatur; Platin wird angegriffen; in starker Hitze verflüchtigt sich Cäsiumchlorid. Man kann das Cäsiumchlorid auch durch Eindampfen mit conc. Schwefelsäure zersetzen. Beim Erhitzen mit Kieselflusssäure bildet es das in Wasser unlösliche Cäsiumsiliciumfluorid. Das Cäsiumzinnchlorid ertheilt dem Wasser eine sehr stark saure Reaction; durch Titriren dieses lässt sich das Cäsium bestimmen. *(Polyt. J. CXCVIII. 225.)* — **F. Stolba** hat *indiumhaltige Zinkblende* in der Weise *geröstet*, dass er sie als mittelfeines Pulver mit 10 p. c. gebranntem Gyps zu Scheiben von 4—5 Zoll Durchmesser und 1/2—3/4 Zoll Dicke formte, in die noch weichen Kuchen in Entfernungen von 1—1 1/2 Zoll Löcher von 2 Linien Durchmesser stach und die Kuchen nach vorläufigem Trocknen zu 4—5 dem Feuer eines gewöhnlichen Ofens 4—6 St. aussetzte, wobei sie, wenn sie einmal gewendet wurden, durch und durch ockergelb geworden waren. Die Kuchen wurden dann mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, die indiumhaltige Lösung bei Siedehitze im Kupferkessel mit Zink gefällt und der indiumhaltige Metallschwamm zweckmässig nach dem Verfahren von Bayer verarbeitet. — Nach Stolba kann *Indiumoxydhydrat* stundenlang mit conc. oder verdünnter Salmiaklösung gekocht werden, ohne sich zu lösen. *(Polyt. J. CXCVIII. 225.)* — **Schonn**, Zur Passivität des Eisens. *(Pharm. Centralhalle. 1870. [illegible]; Polyt. Notizbl. XXV. [illegible])* — **C. Rammelsberg**, Die Zusammensetzung der Meteorite von Shalka u. Hainholz. *(Pogg. Ann. CXLI. [illegible]; C.-Bl. 1870. 424.)*

Schonn, *Essigbildung durch Bärlappsamen:* Alkohol, der mit Bärlappsamen digerirt wird, nimmt schnell saure Reaction an. *(Pharm. Centralhalle 1870. 316; Polyt. Notizbl. XXV. [illegible])* — **C. Frederking**, Betrachtungen über pharmaceutische Zustände der Vergangenheit und Gegenwart. *(Pharm. Zeitschr. Russl. IX. [illegible])* — **H. Höhn**, Ueber Hyoscyamin. *(Pharm. Zeitschr. Russl. IX. [illegible]; C.-Bl. [illegible] 553.)* — **A. Casselmann**,

Die Früchte des Seidelbastes. *(Pharm. Ztschr. Russl. IX. 321; C.-Bl. 1870. 581.)* — **A. Fero**, Zur Rhabarberfrage. *(Pharm. Ztschr. Russl. IX. 495.)*

H. Drösze, Die chemisch trockene Reinigung, Schluss. *(Muster-Ztg. 1870. 349.)* — **F. Springmühl**, Ueber das Corallin. *(Muster-Ztg. 1870. 350.)* — **Ferd. Kohn**, Fabrikmässige Darstellung von Eisenmanganlegirungen für die Bessemerstahlfabrication. *(Engin. 1870. 194; Polyt. J. CXCVIII. 205.)* — **B. Turley**, Reisenotizen über nordische Zinkerzlagerstätten, Schluss. *(B.- u. H.-Ztg. XXIV. 389.)* — **A. Reichenecker**, Aufbereitung geschwefelter Golderze etc., Fortsetzung. *(B.- u. H.-Ztg. XXIX. 395.)* — **Wedding** und **Bräuning**, Fortschritte der Werkbleientsilberung durch Zink auf den fiscalischen Hütten Preussens. *(Polyt. J. CXCVIII. 214.)* — **S. Lacretelle**, Die Abschätzung der Kohlenbergwerke, Fortsetzung. *(B.- u. H.-Ztg. XXIX. 392.)* — Verwendung von Torf mit Steinkohlen als Brennmaterial bei grösseren Feuerungsanlagen. *(Polyt. J. CXCVIII. 257.)* — **J. Fr. Radinger**, Verdampfungsfähigkeit von Kesseln, welche in der Ueberhitze von Schweissöfen liegen. *(Polyt. J. CXCVIII. 258.)* — **C. Luckow**, Lithofracteur. *(Masch.-Constr. III. 296.)* — **H. Höbel**, Farbenreibmaschine. *(Masch.-Constr. III. 289.)* — — **C. F. Jessen**, Verbesserter selbstthätiger hydraulischer Widder, zum Heben von Wasser. *(Masch.-Constr. III. 290.)* — **Rob. Schmidt**, Neue Maisch-Kühlmaschine. *(Polyt. Journ. CXCVIII. 255.)*

Analyse der Normalthone, welche zur Werthstellung der feuerfesten Thone nach des Vf's. Verfahren* dienen,

von

Dr. Carl Bischof.

Zunächst beschreibt der Vf. den Gang, welcher sich bei seinen zahlreichen in den letzten Jahren ausgeführten Thonanalysen bewährt hat. Von der regelrecht aus mindestens einigen Pfunden dargestellten Durchschnittsprobe des lufttrockenen Thones werden, nachdem eine hinreichende Menge in dem Achatmörser auf das Allerfeinste zerrieben u. dieselbe gesiebt worden ist, 5—6 Portionen von ca. 1—2 Grm. abgewogen. Das hygroskopische Wasser wurde durch vorsichtiges längeres Trocknen bei einer Temperatur welche 110°C. nicht überschritt, bis zwei eine Stunde aus einander liegende Wägungen übereinstimmten, ermittelt und darnach die Probe zur Bestimmung des Anziehungswassers unter einer Glocke in eine feuchte Atmosphäre gebracht u. nach etwa 8—10 Tagen wiederholt gewogen, bis das Maximum der Gewichtszunahme erreicht war. Hierauf fand man den Totalglühverlust resp. Wasser, Organisches und Flüchtiges durch heftiges (bei grösserem Kohlegehalt länger fortgesetztes) Glühen, bis das Gewicht constant blieb, wozu entweder dieselbe oder eine neue Portion diente. — Zeigte sich eine grössere Beimengung von Kohle, so wurde dieselbe indirect ermittelt. 1 Grm. des Thonpulvers wurde in einem Kohlentiegel dicht eingeschlossen, letzterer ebenso in einem zweiten und alsdann 15 Minuten geglüht. Aus der Differenz mit der Bestimmung des Totalglühverlustes berechnete sich hiernach der Kohlegehalt. Nach der von Gintl *(C.-Bl. 1869. 23)* angewandten einfachen und deshalb sich empfehlenden Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in Graphitsorten vermochte Vf. keine übereinstimmenden Resultate zu erhalten. Eine neue, vorher scharf getrocknete Menge wurde alsdann zur Bestimmung der Kieselsäure in der bekannten Weise mit der 5—6fachen Menge trockenen kohlensauren Natron-Kalis versetzt und im Platintiegel durch allmäliges einstündiges bis zur völligen Schmelzung gesteigertes Glühen aufgeschlossen. In der mit Wasser aufgeweichten und sorgfältig mit Salzsäure versetzten Masse schied sich die Kieselsäure aus der klar werdenden salzsauren Lösung ab. Nach völligem Eindampfen im Wasserbade wurde die Masse einige Minuten lang in einem heissen Luftstrome unter Umrühren stärker erhitzt, dann mit mässig concentrirter Salzsäure durch und durch angefeuchtet eine Stunde stehen gelassen. Hiernach wurde sie auf dem Wasserbade erwärmt und nach Verdünnung 4—5mal digerirt (das erstemal wird die Flüssigkeit gehörig aufgekocht und man lässt die Kieselsäure sich völlig absetzen) und decantirt, wobei auf die von der klar abgegossenen Flüssigkeit zurückgebliebene Kieselsäure 2—3mal einige Tropfen Salzsäure gegossen werden; alsdann wird die Kieselsäure auf ein Filter gebracht und schliesslich heiss ausgewaschen, bis die angestellte Uhrglasprobe keinen oder keinen grösseren Rückstand als das destillirte Wasser zeigt. Bei der so erhaltenen und nach möglichst starkem Glühen wiederholt gewogenen Kieselsäure darf nicht versäumt werden sie mit Flusssäure zu behandeln und im seltenen, bei kieselreichen Thonen vorkommenden Falle, dass ein merklicher Rest (von mehreren Milligrammen) verbleibt, wurde derselbe quantitativ und eventuell qualitativ bestimmt. Das Filtrat wurde stets mit einigen Tropfen rauchen-

* Polyt. Journal. CXCIV. 420.

der Salpetersäure aufgekocht und dann in bekannter Weise die Thonerde nebst dem Eisenoxyd aus der heissen ziemlich verdünnten Lösung durch ganz wenig überschüssiges Ammoniak gefällt; die Flüssigkeit wird dann so lange siedend erhalten als noch Ammoniak zu riechen ist, wornach man unter anfänglichem Luftabschlusse mit warmem Wasser bis zur 20tausendfachen Verdünnung decantirt. Das abgegossene Waschwasser liess man sämmtlich durch das Filter laufen und der Thonerdeniederschlag wurde schliesslich auf dasselbe gespült, um mit kochendem Wasser das Auswaschen zu beendigen. (Sammelt man das erste Filtrat für sich, säuert es an und dampft es ein, so giebt zuweilen Ammoniak einen neuen, wenn auch sehr geringen, flockigen Niederschlag von Thonerde mit Spuren von Kieselerde, selbst wenn das Eindampfen in einem Platingefässe stattfindet. Beim Eindampfen in einem Porcellangefässe ist derselbe beträchtlicher.) Bei den letzten Analysen bediente sich der Vf. des Bunsen'schen Schnellfiltrirapparates mit dem besten Erfolge und wesentlicher Zeitersparniss. das Auswaschen wurde dabei bis zum 12fachen Volum des Thonerdeniederschlages fortgesetzt, stets aber das Filtrat geprüft, ob es chlorfrei war. Das Glühen der Thonerde nebst dem Eisenoxyde geschieht mit Vorsicht in einer hinreichend heftigen Oxydationsflamme und sie wird gleichfalls wiederholt gewogen. Zur Controlle der Reinheit der Thonerde schmolz der Vf. dieselbe mit saurem schwefelsauren Natron, nachdem die harten Stückchen unter Wasser auf das Allerfeinste zerrieben worden waren. Die Schmelze wurde durch Digestion mit einer reichlichen Menge Wasser gelöst; der alsdann bleibende Rückstand wird, sofern er nicht flockig ist, nochmals mit verdünnter bleifreier Schwefelsäure erhitzt, dann bis zur völligen Concentration abgedampft und wieder in einer sehr reichlichen Wassermenge gelöst, wobei sich die Kieselsäure in wolligen Flöckchen ausscheidet. Dieselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und gewogen, und deren Menge, wenn sie sich mittels Flusssäure als rein erwies, in Abzug gebracht und der oben gefundenen Quantität zugerechnet. Das Filtrat von der Thonerde wurde wegen der sehr grossen Verdünnung nicht weiter benutzt Zur Ermittelung der nicht chemisch gebundenen Kieselsäure ;oder der Sandbeimengung wie der Menge des Kalks, der Magnesia und des Eisens, wurde eine neue Portion von circa 2 Grm. mit einer reichlichen Menge ziemlich concentrirter reiner (bleifreier) Schwefelsäure wiederholt und andauernd 12 Stunden lang in einem nicht zu engen Platintiegel erhitzt, bis die überschüssige Säure fast, aber nicht völlig abgeraucht war, alsdann gehörig verdünnt und digerirt, das Klare abgegossen, der Rückstand nochmals mit Schwefelsäure aufgekocht und endlich die abgeschiedene Kieselsäure nebst dem Sande auf einem getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt. Völlig rein ausgewaschen, getrocknet und gewogen kann dieselbe zur wechselseitigen Controlle dienen; jedoch wird dabei häufig, bei sehr thonerdereichen Thonen in der Regel, ein kleiner Ueberschuss gefunden (zuweilen von durch die Schwefelsäure nicht zersetztem Mineral herrührend), welchen man, sobald er $^1/_2$ bis höchstens 1 p. c. nicht überstieg, vernachlässigte. Betrug der erhaltene Ueberschuss mehr, so wurden ergänzende Bestimmungen mittels Aufschliessen durch Flusssäure vorgenommen. Aus dieser Kieselsäure, welche vorher nicht zu glühen, sondern bei 100° zu trocknen ist,* wird der Sand abgeschieden durch drei- bis viermaliges Einkochen mit gelöstem kohlensauren Natron, bis sich eben ein Salzhäutchen zu zeigen beginnt, aber nicht weiter. Hierauf wird verdünnt und bis zur völligen Klärung stehen gelassen, wornach erst der Sand, der ein vorwiegend körniges Ansehen haben muss, auf das Filter kommt. In dem reichlich verdünnten und mit einigen Tropfen Salpetersäure (was nie zu versäumen) vorher aufgekochten Filtrate von der Gesammtkieselsäure fiel nach allmäliger Sättigung mit zweifach-kohlensaurem Naton, das Eisenoxyd und die Thonerde nieder, wobei der Kalk, die Magnesia und allenfallsige kleine Mengen von Mangan als Bicarbonat in Lösung gingen. Hierauf wurden in bekannter Weise in der angesäuerten und der genügend eingeengten Flüssigkeit die weiteren Bestimmungen ausgeführt mittels oxalsauren Ammoniaks, phosphorsauren Ammoniaks etc. unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln und Stehenlassen der Fällungen während beiläufig 24 Stunden.** Der Eisengehalt wurde maassanalytisch ermittelt; nachdem nämlich aus dem frischen, jedoch ausge-

---

* Zur Berechnung der Kieselsäure dient ein abgewogener aliquoter Theil von dem bei 100° getrockneten Gemenge, welches scharf geglüht wird. Bei einem vorher geglühten Gemenge von chemisch gebundener und mechanisch beigemengter Kieselsäure wird der Sand resp. die in kohlensaurem Natron unlösliche Kieselsäure meist in grösserer, mitunter sogar in beträchtlich grösserer Menge gefunden. Die Temperatur der Glühhitze ist dabei nicht etwa allein bestimmend. Von zwei Thonen, deren so erhaltene Gesammt-Kieselsäure gleich heftig geglüht worden, war bei dem einen die Löslichkeit der Kieselsäure in kohlensaurem Natron wesentlich vermindert, dagegen bei dem anderen nur wenig.

** Versetzt man diese eingeengte Flüssigkeit mit einigen Tropfen Ammoniak, so scheidet sich bei merklich eisenhaltigen Thonen stets ein geringer, oft eigenthümlich wolliger, Anfangs weisslicher flockiger Niederschlag aus, welcher vorherrschend aus Eisen besteht, nebst ein wenig Kieselerde und zweifelhaften Spuren von Thonerde. Spuren von Mangan waren darin zuweilen nachweisbar. Der Niederschlag wird obigem Eisen vor dessen Bestimmung hinzugefügt. Die abgeklärte Kalkfällung wurde, ehe sie auf das Filter kam, nochmals mit heissem Wasser decantirt. Gewogen wurde der Kalk bei vorhandenen kleinen Mengen als Aetzkalk. — Die Magnesia wurde stets in der genügend salmiakhaltigen Flüssigkeit gefällt, die nur gelinde warm gehalten war; ausgewaschen wurde sie

waschenen, von der Sandbestimmung herrührenden Eisenoxyd- u. Thonerdeniederschlage der grösste Theil der Thonerde mittels Kali abgeschieden war, wurde derselbe in Salzsäure gelöst, chlorsaures Kali zugesetzt, das Chlor vollständig ausgekocht und nun mittels eben überschüssigen Normal-Zinnchlorürs in stark saurer und kochender Lösung, zuletzt mit Jodlösung, das Eisen bestimmt. Zu einer zweiten Controlbestimmung diente in gleicher Weise der von der nachfolgenden Alkalienbestimmung abfallende Eisenniederschlag. Die Alkalien wurden gefunden durch Aufschliessen von circa 2 Grm. des Thones mit gasförmiger Flusssäure in bekannter Weise, bis kein oder höchstens ein kohliger, aber keinenfalls knirschender Absatz bei nachheriger Lösung in Salzsäure stattfand. Hierauf wurden mit reiner wenig überschüssiger Aetzbarytlösung die Schwefelsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia abgeschieden; das Filtrat der Fällungen wurde mit kohlensaurem Ammoniak bei gelinder Wärme behandelt. Nach dem Abfiltriren des neuen Niederschlages wurde die angesäuerte Flüssigkeit eingedampft, der Salmiak bei gelindem Glühen verjagt, dann der gelö te Rückstand nochmals mit kohlensaurem Ammoniak ebenso behandelt, und so wiederholt verfahren, bis die Chloralkalien rein erhalten wurden. In dem Falle, wo sich Anzeichen von *Titansäure* erkennen liessen, wurde ein etwaiger Rückstand von der Behandlung mit Flusssäure nebst dem sich ergebenden Thonerdeniederschlage (nachdem das Eisen abgesondert) mit saurem schwefelsauren Kali behandelt und nach WILL's Vorschrift weiter bestimmt. — Die qualitative und eventuell quantitative Prüfung auf Schwefel wurde stets in einer besonderen grösseren Portion von wenigstens 5 Grm. Thon vorgenommen. Derselbe wurde mit pulverisirtem chlorsauren Kali und allmälig zugegossener mässig concentrirter Salzsäure (beide schwefelsäurefrei) gemengt, und das Ganze gelinde digerirt, bis alles Chlor ausgetrieben war. Die Schwefelsäure wurde nach dem Verdampfen des Säureüberschusses in der hinreichend verdünnten Flüssigkeit durch Chlorbarium gefällt. Die freie Thonerde ergab sich durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron, Auslaugen mit Wasser, Abdampfen zur Trockne, hierauf Lösen in Salzsäure und Fällen durch Schwefelammonium. Die freie Kieselerde oder das Kieselsäurehydrat wurde durch wiederholtes Auskochen von 5 Grm. des Thones mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron bestimmt.

Hinsichtlich der Reihe, in welcher sich die gefundenen Bestandtheile aufführen lassen, um einen rascheren und bequemeren Ueberblick zu gewinnen, leiteten folgende Gesichtspunkte. An erste Stelle setzte der Vf. wie bisher die Thonerde, als den unbestreitbar werthvollsten Bestandtheil der Thone; dann soll die Kieselsäure als nächster Hauptbestandtheil folgen. Die sogenannten flussbildenden Bestandtheile sind nach dem von RICHTERS festgestellten Gesetze resp. nach den Aequivalentgewichten geordnet, wenn auch dieses Gesetz einer Einschränkung in gewissem Sinne, namentlich für die Praxis, bedarf. Zuletzt folgen der Glühverlust und die sonstigen Beimengungen, wie Kohle, Schwefel, Titan etc., welche in den Thonen nicht selten gefunden werden.

In Betreff der Wirkung der verschiedenen Basen, welche bei den Thonen als Flussmittel auftreten, ist nicht nur der Endpunkt des Glühergebnisses in Betracht zu ziehen, sondern es sind auch, und gerade für die technische Anwendung ist dies von Bedeutung, frühere, bestimmt erkenntliche Zeichen der Einwirkung des Flussmittels dabei zu berücksichtigen.

Beobachtet man der Zeitdauer nach ein solches einem hohen Hitzegrade ausgesetztes Thongemenge, so giebt sich als erste deutliche Wirkung ein Ueberziehen der Probe mit einer Flussrinde zu erkennen, erst später folgt Erweichung unter Aenderung der äusseren Form und endlich ein Zerfliessen mit gänzlichem Verschwinden der gegebenen Gestalt. Drei Stadien lassen sich so kennzeichnen: 1) das der Glasirung, welche sich durch ein glänzendes Aussehen der Probe im Gegensatze zu einem matten, auch körnigen charakterisirt; 2) das der Erweichung mit Umwandlung der Form resp. des Prisma's in eine kegelähnliche Gestalt, und 3) das des Zerfliessens zu einem runden oder sich mehr oder weniger ausbreitenden Tropfen.

---

mit 3 Theilen Wasser und ein Theil Ammoniak. Versucht man das Eisen, den Kalk u. die Magnesia mittels einfacher Behandlung des Thones mit concentrirter Salzsäure und selbst bei wiederholter längerer Digestion mit derselben zu extrahiren, so fällt namentlich bei den mit Kohle (und Organischem überhaupt) stark erfüllten Thonen die Eisenbestimmung stets und oft wesentlich geringer aus. Auch die Kalk- und Magnesiamenge findet sich gewöhnlich etwas kleiner; während bei vorheriger Zersetzung mit Schwefelsäure und weiterem oben angegebenen Verfahren die Menge des Eisens wie der genannten Erden nicht oder nur unerheblich geringer als durch Aufschliessen gefunden wurde.

Sowie bei verschiedenen Proben ein geringerer oder grösserer Grad einestheils der Glasirung und andererseits der Erweichung sich kenntlich macht, so lässt sich beim Zerfliessen ein mehr zähflüssiger Zustand von einem dünnflüssigeren unterscheiden.

Um diese Stadien bei den ausgezeichneten Richters'schen Versuchen in Betreff des Einflusses der verschiedenen Flussmittel zu verfolgen, wiederholte der Vf. dieselben genau in der von Richters beschriebenen Weise. 1 Grm. kieselsaurer Thonerde (entsprechend der Formel $Al_2O_3, 2\,SiO_3$) wurden auf das Allerinnigste beigemengt 0,04 Grm. Magnesia, Kalk, Eisenoxyd und Kali. Aus je einem solchen Gemenge wurden kleine gleich grosse vierseitige Prismen geformt, dieselben genau in der vorgeschriebenen Weise in den Probetiegel gebracht und unter der ausführlich beschriebenen Controlle geglüht. Die vier verschiedenen Prismen nebst einem derartigen aus reiner kieselsaurer Thonerde klebte man hierbei kreisförmig mittels des besten feuerfesten Thones auf die Peripherie einer in den Tiegel eingesetzten Thonscheibe. Die Proben bis zum Momente des abschmelzenden Drahtes (normirter Schmiedeeisen-Schmelzhitze) ausgesetzt, sind nach dreimaliger Wiederholung desselben Versuches: *glasirt*, *glänzend*: — die Kalk- und Kaliprobe, erstere stärker als letztere; *wenig oder nicht glasirt*, d. h. ohne glasglänzende Rinde: — ist die Magnesiaprobe; *von mattem Ansehen*: — ist das reine kieselsaure Thonerdeprisma, aber auch ebenso oder fast ebenso das Eisenprisma, welches nur mehr schmutzig gefärbt ist. Ein gleiches Resultat wird erhalten, wenn man mehrmals (selbst 6mal hintereinander) dieselben Proben demselben normirten Hitzegrade unterwirft. In geringerer Temperatur, etwa Gussstahlschmelzhitze, giebt sich keine in die Augen fallende Veränderung der Proben zu erkennen. Sie sind nur zusammengesintert, wobei allerdings das Kalk- und Magnesiaprisma von festerem Zusammenhalte erscheint als das Eisen- und Kaliprisma.

Wird die Temperatur wesentlich höher, bis zur Schmelzhitze des Platins gesteigert, so beginnen erst andere und zwar die gleichen Verhältnisse sich einzustellen (mit charakteristischer Ausnahmestellung des Eisens eventuell), wie sie von Richters entdeckt wurden. In diesem Hitzegrade, und zwar wenn ein in einer Thonerdekapsel eingeschlossenes Platindrahtgeflecht völlig zur hämmerbaren Kugel zusammenschmolz und der Tiegel aus dem besten schlesischen Thone schon entschiedene Anzeichen von Erweichung verräth, ist: *am meisten erweicht*, *zerflossen zu einem Email:* — die Magnesiaprobe; *erweicht unter Aenderung der Form*, *glasirt:* — das Kaliprisma; und *matt oder kaum glasirt*, *höchstens ein wenig pockig*: — die Eisenprobe. Das Eisenprisma hält sich also selbst in diesem heftigsten Hitzegrade noch verhältnissmässig am unverändertsten, annährend gleich der reinen kieselsauren Thonerde.

Erst wenn die völlige Weissgluth noch höher getrieben wurde, so dass der die Proben enthaltende Tiegel seine Dienste zu versagen begann, glückte es, wenn nicht der bereits zusammengehende Tiegel die Proben mit vernichtete, dass das Eisenprisma kegelähnlich erweichte, die Kanten völlig sich abrundeten und der Bruch ein bläuliches Email mit kreisrunden Löchern zeigte, während das Kaliprisma sich noch ziemlich scharfkantig erhalten hatte und innen porcellanartig dicht und kaum porig war. Also erst in diesem höchsten Hitzegrade, in welchem endlich das Eisen das Kali in seiner flussbildenden Wirksamkeit einholt, ja überholt, kam für die angestellten Proben das Gesetz der Aequivalente zur vollen Geltung.

Es erübrigt noch die Frage, wie gestalten sich diese beschriebenen Verhältnisse — der gewissermassen ungleichen Verzögerung des endlichen Schmelzpunktes — bei einer noch grösseren Vermehrung des Zusatzes der Basen und umgekehrt. Zu dem Zwecke steigerte der Vf. den Zusatz der vier Basen noch auf 6 und 8 p. c. Nachdem die Proben wie oben sorgfältigst dargestellt worden, ergaben sich auf Grund gleichfalls dreifach wiederholten Versuches folgende Resultate: Bei 6 p. c. Zusatz bleibt das Verhältniss zu Gunsten der Magnesia gegen den Kalk wie für das Eisen gegen das Kali in normirter Schmiedeeisen-Schmelzhitze dasselbe; wird dagegen der Hitzegrad höher gesteigert, so kann es zutreffen, dass sich gewissermasser das Gesetz der Verzögerung und das der Aequivalente das Gleichgewicht halten, bis dann in annähernder Platin-Schmelzhitze letzteres Gesetz vorherrscht. Bei 8 p. c. Zusatz hingegen beginnt schon in der normirten Schmiedeeisen-Schmelzhitze das Gesetz der Aequivalente die Oberhand zu gewinnen. — Es folgt daraus dass, je grösser der Zusatz ist, in verhältnissmässig um so geringerer Temperatur sich schon das Gesetz der Aequivalente geltend macht und der beschriebene Spielraum der Zeitdauer noch ein um so mehr verschwindender ist. Umgekehrt, je geringer der Zusatz ist, um so höhere Temperatur ist erforderlich für den Richters'schen Endpunkt und ein um so grösserer Abstand bleibt zur Beobachtung dsr bezeichneten verzögernden Verhältnisse übrig.

Für die Praxis im Grossen ergiebt sich aus diesen Versuchen — besonders entschieden und deutlich bei einem angenommenen Gehalte von 4 p. c. Flussmittel —

Zusammenstellung der Analysen der Normalthone.

	I. Classe. Thon von Saarau Nr. I. ausgesucht reinste und strengflüssigste Varietät.	II. Classe. Geschlämmter Kaolin von Zettlitz in Böhmen.	III. Classe. Rohkaolin, Thon von Saarau Nr. III, analysirt von RICHTERS.	III. Classe. Bester belgischer Thon, zweite Linie von Strud-Maiseroul bei Andennes.
Thonerde	36,80	38,54	17,31	34,78
Kieselsäure, chem. geb.	38,94 } 43,84	40,53 } 45,68	55,89 } 75,88	39,69 } 49,64
„ als Sand	4,90	5,15	19,99	9,95
Magnesia	0,19	0,38	—	0,41
Kalk	0,19	0,08	—	0,68
Eisenoxyd	0,46	0,90	0,56	1,80
Kali (vorherrschend)	0,42	0,66	0,46	0,41
Glühverlust	17,78	13,00	5,70	12,00
	99,18	99,24	99,91	99,72
Wasseranziehung des bei 100° getrockneten Thones, erreichtes Maximum	3,26*	8,90	—	10,73**
Chemische Zusammensetzung	19,25 (Al_2O_3, 1,64 SiO_2) + RO	12,82 (Al_2O_3, 1,61 SiO_2) + RO	14,15 (Al_2O_3, 5,94 SiO_2) + RO	6,86 (Al_2O_3, 1,93 SiO_2) + RO
Grad der Feuerfestigkeit	100	70 — 60	50	50
Grad des Bindevermögens	1 — 2	3	2 — 2½	10 — 11

* Die Anziehung betrug unter 3 verschiedenen Bestimmungen im Minimum 3,11 p. c.

** Unter 6 Bestimmungen des zu verschiedenen Zeiten unter einer mit Wasser abgesperrten Glasglocke ausgesetzten trockenen Thones wurde als geringste Anziehung 9,55 p. c. beobachtet.

Zusammenstellung der Analysen der Normalthone.

	IV. Classe. Thon von Mühlheim bei Coblenz, beste Durchschnittsqualität.	V. Classe. Thon von Grünstadt in d. Pfalz.	VI. Classe. Thon vom Mönchsberg bei Cassel.	VII. Classe. Thon von Niederpleis a. d. Sieg.
Thonerde	36,00	35,05	27,97	28,05
Kieselsäure, chem. geb.	41,00 } 47,74	39,32 } 47,33	33,59 } 57,99	30,71 } 58,32
„ als Sand	6,74	8,01	24,40	27,61
Magnesia	0,33	1,11	0,54	0,75
Kalk	0,40	0,16	0,97	0,72
Eisenoxyd	2,57	2,30	2,01	1,89
Kali (vorherrschend)	1,05	3,18	0,53	1,39
Glühverlust	11,81	10,51	9,43	8,66
	99,90	99,64	99,44	99,78
Wasseranziehung des bei 100° getrockneten Thones, erreichtes Maximum	10,46*	7,43	6,88**	6,55***
Chemische Zusammensetzung	5,96 (Al_2O_3, 1,80 SiO_2) + RO	3,65 (Al_2O_3, 1,83 SiO_2) + RO	4,73 (Al_2O_3, 2,81 SiO_2) + RO	3,89 (Al_2O_3, 2,82 SiO_2) + RO
Grad der Feuerfestigkeit	45	ca. 30	20	10 p. c.
Grad des Bindevermögens	9 — 10	8	9	8—9

* Unter 4 Bestimmungen ergab sich als Minimum 9,87 p. c.

** Unter 4 verschiedenen Bestimmungen war das Minimum 6,15 p. c.

*** Unter 4 verschiedenen Bestimmungen war das Minimum 5,94 p. c.

für die meisten Fälle wo ein so höchst bedeutender Hitzegrad wie Platin-Schmelzhitze nicht erreicht wird, Folgendes:

Am indifferentesten verhält sich das Eisenoxyd. Am ehesten bewirkt andererseits einen glasigen Ueberzug der Kalk und alsdann das Kali, wodurch also z. B. namentlich der Flugasche um so frühere wie gewisse festere Angriffspunkte zur Zerstörung gegeben werden. Die Magnesia nimmt hinsichtlich unmerklicher Glasirung in demselben Feuersgrade eine mittlere Stellung zwischen den genannten Basen ein.

Je mehr die Menge des Flussmittels über 4 p. c. steigt, in um so geringerer Temperatur wie Temperaturdifferenz machen sich die bezeichneten Verschiedenheiten überhaupt geltend, bis sie sich endlich verwischen und in das Gegentheil umschlagen.

So höchst werthvoll es ist, das Gesetz kennen kennen gelernt zu haben, welches schliesslich in der Wirkungsweise der Flussmittel entscheidend ist, so wird dennoch durch die aufgedeckten eigenthümlichen Verhältnisse von Neuem die eigentlich selbstverständliche Regel bestätigt, dass für die relativen Anforderungen der Technik im Grossen bloss mit einem absoluten Maassstabe nicht immer gedient und damit die Erklärung mancher sonst widersprechenden Erscheinungen wie Erfahrungen nicht gegeben ist.

Die beiden Tabellen auf S. 763 u. 764 enthalten eine Zusammenstellung der Analysen der Normalthone. (*Polyt. Journ. CXCVI. 438.*)

Verfahren zur pyrometrischen Werthbestimmung kieselreicher Materialien,

von

Dr. Carl Bischof.

In gegenwärtiger Zeit, wo die Anwendung kieselreicher Materialien wie Sandstein, Kieselconglomerat, verschiedener Quarzarten, sei es direct, besonders beim Bessemerprocesse, oder indirect zur Anfertigung von feuerfesten Steinen, namentlich den so hochgeschätzten Dinassteinen, ungemein beliebt ist, wird sehr häufig die Frage der Werthstellung eines solchen natürlichen Minerales in pyrometrischer Hinsicht aufgeworfen. Unter den Sandsteinen z. B., welche dem Ansehen nach wie lokal verschieden sind, verlangt man mit Bestimmtheit zu wissen, welcher zu den gedachten Anwendungen den Vorzug verdient, oder welcher gleichkommt oder am ähnlichsten ist schon länger bekannten renommirten derartigen Vorkommnissen in der Natur, wie da sind: der belgische Puddingstein, der englische Dinasclay, der norwegische Quarz etc.

Eine Methode, welche genau vergleichende Bestimmungen in dieser Hinsicht anzustellen gestattet, ist daher nicht ohne Bedeutung und der Vf. theilt eine solche in folgenden mit, welche zu diesem Zwecke von ihm seit einiger Zeit angewendet wird und die sich auf Grund vieler Wiederholungen als einfach und praktisch bewährt hat.

Die nächstliegende und gewissermaassen absolute Norm ist für eine solche vergleichende Bestimmungsweise in der chemisch reinen Kieselsäure gegeben, also in dem reinen Quarze, welchen man sich entweder durch Zerreiben wasserhellen Bergkrystalls in der Achatschale darstellt oder durch Zerkleinern von krystallisirtem Quarz, der alsdann in der vom Vf. früher ausführlich angegebenen Weise mittels Salpetersalzsäure zu reinigen ist. Setzt man eine von den oben bezeichneten quarzreichen Gesteinarten, sowie chemisch reines Quarzpulver, beide in gleich feinem, doch noch körnigem Zustande demselben hohen Hitzegrade, völliger Schmiedeeisen-Schmelzhitze aus, so zeigt sich fast stets ein verschiedenes Verhalten. Der gebrannte Quarz erscheint nur wenig fest (lose) verdichtet; ersteres Material ist hingegen mehr oder weniger fest zusammengegangen mi, geringeren oder grösseren Zeichen von Glasirung, es besitzt mindestens einen schmelzartigen Uebert zug oder ist gar zum völligen Flusse gekommen. Der beobachtete Abstand ist meist so entschieden-

dass die zweite Frage sehr nahe liegt, wie viel beträgt derselbe und zwar in bestimmter Zahl, also vergleichbar ausgedrückt.

Forschen wir nach der Ursache der bezeichneten Verschiedenheit, so sind es selbstredend Beimengungen, accessorische, wechselnde Unreinigkeiten, welche die erwähnte Veränderung hervorrufen. Hierbei sind aber die sogenannten flussbildenden Bestandtheile nicht allein die wirksamen Factoren, sondern die Thonerde, welche höchst selten fehlt, ist es, die eine bedingende, ganz entscheidende Rolle mitspielt, ja erst in Verbindung mit der Thonerde wirken die bezeichneten Bestandtheile schon in kleinen Mengen als wahre Flussmittel.

Stellt man über diese Frage Versuche an, und versetzt chemisch reinen Quarz, je ausschliesslich der Thonerde, mit den bekannten Flussmitteln: Eisen, Kalk, Magnesia und Alkalien, so kann der Zusatz bis zu vielen Procenten, selbst bis zu 10 p. c. gesteigert werden, ohne dass in einem Hitzegrade, welcher Schmiedeeisen-Schmelzhitze übersteigt, eine irgend beträchtliche Einwirkung derselben auf die Kieselsäure sich zu erkennen giebt, die Proben lassen sich mit dem Messer noch schaben; ja man kann den Zusatz bis zu 20 p. c. steigern, ohne dass ein solches Gemenge auch nur glasirt sich zeigt. Es erscheint dabei für die Beobachtung im Wesentlichen gleich, mit welcher der genannten Substanzen im Einzelnen man den Versuch anstellt, sowie auch keine entschiedene Differenz sich bemerken lässt, wenn man mehrere der Flussmittel zusammenmengt. Eine schön weisse, körnige, beim Schaben mit dem Messer abstaubende Masse giebt so der Kalk wie das Kali, eine dunkel röthliche das Eisenoxyd und eine bläuliche, etwas festere die Magnesia. Wird aber den bezüglichen Gemengen ein nur geringer Antheil Thonerde zugesetzt, so bringen schon wenige Procente von Eisen, Kalk etc. in dem angegebenen Hitzegrade eine Schmelzung hervor.

Beiläufig bemerkt, ist hiernach zu dem von Richters aufgestellten und so evident bewiesenen Satze, „die Schmelzbarkeit eines Thones hängt vielmehr von den Gewichtsmengen und Verhältnissen ab, in denen die Kieselsäure und Flussmittel in ihm vorkommen“ zur Begegnung der möglichen irrthümlichen Auffassung, als ob es hierbei auf die sogenannten Flussmittel allein ankomme und die Thonerde mindestens eine indifferente Rolle spiele — ergänzend das Vorhandensein von Thonerde als eigentliches Beförderungsmittel der Wirksamkeit der Flussmittel zu bezeichnen.*

Auf Grund dieser Resultate, welche für die Anfertigung der Dinassteine ganz besonders beachtenswerth sind, lag der Gedanke nahe, mittels Darstellung eines solchen künstlichen Gemenges aus Kieselsäure, Flussmittel nebst Thonerde, und zwar mittels beiden letzteren in gleichmässig zunehmendem Verhältnisse, sich eine Vergleichscala für die Verschiedenheiten der Schmelzbarkeit der bezeichneten Mineralien zu bilden. Eine Reihe deshalb angestellter Versuche liess jedoch aus folgendem Grunde von einer solchen Bestimmungsweise absehen und wieder zu einem ähnlichen Verfahren zurückkehren, wie es der Verf. zuerst zur pyrometrischen Werthbestimmung der Thone anwandte. (*Polyt. Journ. CXCIV. 420.*) Vorab ist es überhaupt unmöglich, kleine Unterschiede evident vergleichend festzustellen, welche blos in dem meist nur leisen, mehr weniger schmelzartigen Anfluge bestehen, womit die Proben überzogen sind, und ferner ist diese Prüfungsart zu empfindlich. Bei einem Zusatze von 1 p. c. des Gemenges aus Eisenoxyd etc. und Thonerde zum Quarzpulver verhält sich die Probe in völliger Schmiedeeisen-Schmelzhitze dem Ansehen nach gleich mit den reinsten Sandsteinen; schon bei 2 p. c. Zusatz fliesst sie hingegen vollständig zu einem sehr glänzenden Email zusammen, ähnlich wie die schon sehr unreinen derartigen Materialien. Die Zwischenstufen der Vergleichscala sind demnach in dem geringen Abstande des Flusszusatzes von 1—2 p. c. zu suchen, wodurch in Anbetracht obiger Unsicherheit die Methode fast werthlos wird.

Vf. kam daher zu dem Versuche zurück, die kieselreichen Mineralien mit chemisch reinem Quarzpulver gewissermassen zu titriren, resp. damit bis zu einem gewissen gleichen Normalpunkte zu verdünnen und aus der Menge des verbrauchten Verdünnungsmittels pyrometrisch deren Werth zu bestimmen. Diese Methode hat den Vorzug, dass mit Hülfe derselben kleine Unterschiede, um welche es sich bei den verschiedenen Quarzarten überhaupt meist nur handelt, durch eine grosse Zahl (ein Vielfaches) ausgedrückt werden. Schwieriger erscheint auf den ersten Blick die Feststellung des Normalpunktes; benutzt man aber dazu ein Vergleichsmoment, welches sich aus einer Reihe nur durch den Quarzzusatz verschiedener Proben ergiebt, so ist diese Aufgabe mit genügender Bestimmtheit zu lösen. Die specielle Ausführung wurde in folgender Weise vorgenommen. Das zu prüfende feinst pulverisirte

---

* Schliesst auch implicite der Begriff Thon die Thonerde ein, so ist doch damit deren bezeichnete nothwendig ergänzende Wirksamkeit nicht ausgesprochen.

und gesiebte Mineral wird mit der 1-, 2- bis 10fachen Menge des reinen gleichfalls feinsten Quarzpulvers innigst beigemengt. Auf diese Art werden 10 Proben erhalten, die man mit Wasser anmacht, Prismen daraus formt und mit dem Zusatze entsprechenden Nummern versieht. Fügt man hierzu noch eine gleiche Probe aus dem chemisch reinen Quarze, sowie (wenn auch nicht nothwendig, doch zur grösseren Ueberzeugung) ein Prisma aus dem fraglichen Mineral und glüht endlich sämmtliche 12 Prismen in derselben heftigen Weissglühhitze, so wird eine Reihe erhalten, deren höhere, quarzreichere Glieder sich dem chemisch reinen Quarze stets mehr und mehr nähern. Verfolgt man die dahin führenden Stufen im Einzelnen, so bietet sich stets eine Probe dar, welche, wenn auch mit der Quarzprobe nicht indentisch zu setzen, doch im Vergleich zur unmittelbar vorhergehenden, derselben entschieden ähnlicher erscheint. In den Fällen, wo man es mit unreineren Sandsteinen etc. zu thun hat, charakterisirt sich diese der reinen Kieselsäure so als annähernd gleich bestimmte Probe durch das Verschwinden der Glasurrinde oder des schmelzartigen Ueberzuges, und diese wird dann als die normale angenommen. — Bezeichnet man ferner die Schwerschmelzbarkeit des Quarzes mit 100 und bringt hiervon den Zusatz resp. dessen Factor (zum Unterschiede von der Weise der Thonklassificirung) in Abzug, so ergiebt sich folgende einfache Scala. Ein Sandstein, welcher 1 Theil Quarzpulver erfordert, um dem reinen Quarze hinsichtlich seines pyrometrischen Verhaltens in der beschriebenen Weise annähernd gleich zu erscheinen, ist $100 - 1 = 99$; ein geringerer Sandstein, welcher ebenso den zweifachen Zusatz erfordert, ist $100 - 2 = 98$ etc.

Das jedesmal nothwendige innigste Mengen geschieht in der früher angegebenen Art, mittels Durcheinanderreiben in der Achatschale, reichlichem Nassanmachen und völligem Durchkneten, Trocknen und nochmaligem Zerreiben, und man muss selbstredend sonst überhaupt, wie der Vf. früher ausführlich dargelegt hat, eine grösstmöglichste Gleichmässigkeit in der Ausführung beobachten.

In Betreff des anzuwendenden Hitzegrades bemerkt der Verf., dass derselbe nicht unter der Schmelzhitze des Schmiedeeisens liegen darf, ja am geeignetsten dessen Schmelzpunkt zu überschreiten ist, doch nicht so weit (nicht bis zur Schmelzhitze des Platins), dass der chemisch reine Quarz für sich zusammenschmilzt. (*Pol. Journ. CXCVI. 525.*)

Technische Notizen.

Ein neues Pyrometer von Siemens beruht auf der Eigenschaft reiner Metalle, dem Durchgange des elektrischen Stromes einen mit der Temperatur steigenden Widerstand entgegenzusetzen. Ein Platindraht von bekanntem elektrischen Widerstande ist um einen Cylinder von feuerfestem Thon gewunden, in welchen Schraubenwindungen eingeschnitten sind, um die Berührungen mit den einzelnen Drahtwindungen zu vermeiden. Dieser Cylinder wird in ein Platingehäuse gebracht, wenn die zu messende Temperatur Schweisshitze überschreitet, für Messungen niedrigerer Temperatur dagegen in ein Eisen- oder Kupfergefäss. Die Enden des Platindrahtes werden nach aussen geführt und innerhalb des sie umgebenden Behälters mit dickeren kupfernen Leitungsdrähten verbunden, die soweit nöthig durch Thonröhren und dann durch Kautschuck oder Guttapercha isolirt sind; sie münden in dem zur Messung des elektrischen Stromes bestimmten Instrumente, das an einem beliebigen Orte aufgestellt werden kann. Der elektrische Strom läuft durch die ganze Verbindung und lenkt die Galvanometernadel in dem eigenthümlichen, nicht näher beschriebenen Messapparate, je nach der Höhe der Temperatur, welcher der Platindraht ausgesetzt ist, mehr oder weniger ab. Aus besonderen Tabellen, welche jedem Instrumente beigegeben werden, ist dann die Temperatur zu ersehen. Da der Widerstand des Platins vom Gefrierpunkte an bis zu etwa 1611°C. um das 4fache wächst, so ist die Empfindlichkeit des Instrumentes hinreichend gross. Die Zunahme des Widerstandes ist aber keine gleichmässige; sie folgt vielmehr, wie Siemens durch Versuche festgestellt hat, einem Gesetze, welches der Parabel entspricht. (*Deutsche Industrieztg. 1870. 407.*)

Eine elastische kautschuckartige Masse erhält man nach Sonnenschein durch Zusammenbringen von wolframsauren Natron mit einem Proteinkörper; wenn man nämlich zu einer Leimlösung Wolframsäure oder wolframsaures Natron und Salzsäure setzt, so entsteht ein Niederschlag, welcher bei + 30 bis 40° so elastisch ist, dass man ganz dünne Platten daraus ziehen kann; beim Erkalten wird die Masse brüchig und fest, durch Wärme hingegen wieder plastisch und knetbar. Diese Verbindung kann statt des theuren Eiweisses dazu dienen, die Baumwolle zu animalisiren, sie der Wolle ähnlich und mit Anilinfarben färbbar zu machen. Auch als Kitt kann sie Verwendung finden. (*Polyt. Journ. CXCVII. 545.*)

Drehbarer Ofen zur Sodafabrikation; von Rob. Daglish u. Comp. Zur Calcination des Gemisches aus Natriumsulphat, Kreide und Kohle dient ein aus schmiedeeisernen Platten dargestellter Cylinder von 2,745 M. Durchmesser und 4,880 M. Länge, welcher mittels weiter durchbohrter Zapfen drehbar aufgehängt ist. Er hat zu diesem Zwecke auf seinem Umfange ein Zahnrad, durch welches er mittels einer 8pferdigen Dampfmaschine langsam um seine Axe gedreht wird. Die heissen Feuergase treten durch die hohle Axe ein und aus. Eine Oeffnung in der Mitte des Mantels dient zum Füllen und Entleeren. Kleine Wägen, welche mittels einer Eisenbahn unter die Oeffnung gefahren werden können, führen die calcinirte Masse fort. (*Gen. ind. XL. 38.*)

Fenster- oder Glaskitt von vorzüglicher Schönheit und Dauerhaftigkeit erhält man, wenn man 7 Thle. Leinöl 2—3 Stunden lang mit 4 Thln. gemahlener Umbra kocht, der heissen Masse 4 Thle. gelbes Wachs zumischt, die Mischung vom Feuer nimmt und noch warm mit $5^1/_2$ Thln. feingeschlemmter Kreide und 11 Thln. gemahlenen Bleiweiss zusammenknetet. (*Verh. niederöster. G. V.; Polyt. Journ. CXCVII. 546.*)

Verbesserung des Weines durch Elektricität. Das von Vergnette - Lamotte und Scoutetten beschriebene Verfahren (*C. r. LXIX. 1121 und LXX. 169*) hat sich nach Mittheilungen in der Zeitschr. d. V. nassau. Landw. bewährt. Das Verfahren besteht darin, dass der elektrische Strom durch Drähte, die in Platinplatten endigen, in Wein eingeleitet und längere Zeit unterhalten werden. Die Resultate des Elektrisirens lassen sich in Folgendem zusammenfassen: Der elektrisirte (neue) Wein zeigte dieselbe Gleichartigkeit wie 1 Jahr alter Wein. der einen oder zwei Abstiche erhalten hat. Vermittels der Elektricität wird daher neuer Wein gleich trinkbar gemacht, die Arbeit, welche das erste Jahr des Lagerns u. s. w. macht, fällt weg, ebenso wird der Verlust vermieden, den der Wein beim Lagern durch Verdunstung erleidet. Der elektrisirte Wein soll ausserdem an Geschmack gewinnen und sehr haltbar sein. (*Deutsche Ind.-Ztg. 1870. 398.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 49. **Chemisches Central-Blatt.** 7. December 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgang ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

***Ferd. Hurter**, Ueber die Zeit, welche zu einer chemischen Reaction erforderlich ist. *(Ch. News XXII. 193.)* — **Alex. Naumann** hält gegen Thomsen *(C.-Bl. 1870. 689.)* seine Ableitung des *Avogadro'schen Gesetzes* aus der mechanischen Wärmetheorie aufrecht. *(Ber. ch. Ges. III. 862.)* — **Ch. Tomlinson** bezeichnet als *ein in seiner Mutterlauge unsichtbares Salz* das schwefelsaure Zink-Natron. Gleiche Mol. schwefels. Zink und schwefels. Natron wurden gerade nur in so viel Wasser gelöst, dass das wasserfreie Salz beim Kochen nicht abgeschieden wurde u. die Lösung in Probirröhren auf 0° F. abgekühlt, wo sie breiig wurde, ohne dass man Krystalle in ihr sah. Dieses Salz, wie man es durch Abdampfen in einer Schale erhält, enthält nur 4 Aequivalente Wasser. Lässt man es in einem verschlossenen Rohre mehrere Wochen ruhig stehen, so ändert sich sein Wassergehalt und damit zugleich sein Brechungsindex, so dass es nun in der Mutterlauge sichtbar ist. *(Phil. Mag. [4] XL. 328.)* — **H. Carrington Bolton**, Verzeichniss der irrthümlich als Elemente bezeichneten Substanzen. *(Ch. News XXII. 208.)* — ***H. Wurtz**, Die Temperatur des Knallgasgebläses; gegen Watts. *(C.-Bl. 1870. 369.)* *(Ch. News XXII. 207.)* — **F. Zöllner**, Temperatur und physikal. Constitution der Sonne. *(Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Juni 1870; Philos. Mag. [4] XL. 313.)* — **C. A. Young**, Spectroskopische Untersuchung der Sonne. *(Ch. News XXII. 199.)* — **J. N. Lockyer**, Spectroskopie der Sonne. *(a. a. O. 205.)*

B. Rathke berichtet über *Sulphocarbonylchlorid* u. einen neuen Chlorschwefelkohlenstoff, das *Perchlormethylmercaptan.* Um das noch nicht rein dargestellte ΘSCl_2 zu erhalten, digerirte Vf. Schwefelkohlenstoff mit Braunstein und Salzsäure in einem grossen Kolben mehrere Wochen lang; dieselben Producte aber in kürzerer Zeit (einer Woche) erhält man unter Zusatz von wenig Jod. Bei der Destillation ging vor und mit den Wasserdämpfen ein gelbes Oel über u. ein erstarrender Körper, das Trimethylsulphonchlorid, $\Theta SCl_4\Theta_2$, von Kolbe. Das Product wurde mit Wasser gewaschen, mit gebranntem Kalk entwässert und fractionirt, wobei es in vier Theile geschieden wurde: 1) ein unter 80° siedender Theil, welcher viel Schwefelkohlenstoff, ferner Chlorkohlenstoff und wenig Sulphocarbonylchlorid enthielt; letzteres ertheilte dem Destillate eine rothgelbe Farbe und erstickenden phosgenähnlichen Geruch, konnte aber nicht isolirt werden: 2) bei 80—140° ziemlich geringe Mengen eines Gemisches von 1 und 3; 3) 140—150° viel gelbes Oel; 4) in der Retorte blieb Trichlormethylsulphonchlorid mit 3 durchtränkt. Das Jod sammelt sich grösstentheils bei 2 an; 1 und 3 werden von dem Reste Jod durch Schütteln mit Quecksilber getrennt. Die Fraction 3 siedete gereinigt bei 146—147° (corr.), ist goldgelb, riecht wie ΘSCl_2, reizt heftig zu Thränen u. ist Perchlormethylmercaptan, ΘSCl_4 oder $\Theta Cl_3.SCl$ (gef. 6,27 und 6,12 p. c. Θ, 17,05 S, 75,50 und 75,80 Cl, 0,08 und 0,09 H; ber. 6,45 Θ, 17,20 S und 76,35 Cl). Mit Wasser zerfällt das Perchlormethylmercaptan in Kohlensäure, Salzsäure und Schwefel, schon in

feuchter Luft, vollständig bei anhaltendem Erhitzen auf 160°. Kalilauge oder Ammoniak bewirken dieselbe Umsetzung, letzteres unter Abscheidung des Schwefels und Bildung von Schwefelcyanammonium und einem festen, S und N enthaltenden, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper. Auch das Sulphocarbonylchlorid geht beim Schütteln mit Ammoniak sogleich in Chlorammonium, Schwefelammonium, kohlens. Ammoniak, Schwefelcyanammonium und eine Spur eines festen Körpers über. Durch Salpetersäure von 1,2 Dichte wird das Perchlormethylmercaptan in der Kälte langsam in Trichlormethylsulphonchlorid, $CCl_3.S(O_2)''Cl$, verwandelt. Mit Jodkalium entwickelt das P. schon in der Kälte Gas, giebt HJ und J, und wenig eines weisslichgelben zähen festen Körpers. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° zersetzt sich das P. in Chlorkohlenstoff, wenig Chlorschwefelkohlenstoff u. viel Chlorschwefel. Setzt man zu dem erwähnten, Sulphocarbonylchlorid enthaltenden Gemenge (1) tropfenweise Anilin, so fällt salzsaures Anilin und das Filtrat hinterlässt *Phenylsenföl*. Aus Perchlormethylmercaptan erzeugt Anilin gleichfalls unter Bildung von Salzsäure schon äusserlich vom Phenylsenföle verschiedene Producte. Beim Uebergiessen des P. mit einer conc. Lösung von neutralem schwefligs. Kali erhielt ALBRECHT das schwer lösliche *methylmercaptantrisulphonsaure* Kali, $C(SO_3K)_3.SH$, in grossen Krystallen; die freie Säure giebt selbst in äusserster Verdünnung mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Brom verwandelt das Kalisalz in wässriger Lösung in das noch schwerer lösliche, schön krystallisirende *methylalkohol-trisulphonsaure* Kali, $C(SO_3K)_3.OH$. Das erstere Salz entsteht auch aus Sulphocarbonylchlorid und schwefligsaurem Kali, selbst bei Gegenwart von kohlens. Kali, ferner in geringer Menge bei der Digestion von schwefligsaurem Kali mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler, am besten unter Zusatz von verdünntem Alkohol. Auch das Chlorpikrin wirkt leicht auf schwefligs. Kali und bildet damit ein verpuffendes, schwer lösliches Salz, wahrscheinlich $C(SO_3K)_3.NO_2$. Zu diesen 3 Salzen gehört das methintrisulphonsaure Kali $C(SO_3K)_3H$ von THEILLUHL; das Salz $C(SO_3K)_4$ hofft Vf. durch Einwirkung von schwefligs. Kali auf trichlormethylsulphonsaures Kali zu erhalten. Die Chlorschwefelkohlenstoffe $CSCl_2$ u. $CSCl_4$, vielleicht mit $CSCl_6$ scheinen auch bei nicht zu lange fortgesetztem Einleiten von trocknem Chlor in jodhaltigen Schwefelkohlenstoff zu entstehen. *(Ber. ch. Ges. III. 858.)* — **O. Wichelhaus** berichtet über die *Acetylabkömmlinge des Ammoniaks*. *Diacetamid* erhält man am besten durch Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäure, *Triacetamid* dem entsprechend aus Acetonitril und Essigsäureanhydrid; doch muss man viele Stunden auf mindestens 200° erhitzen, um eine sehr geringe Menge Tr. zu erhalten. Das Essigsäureanhydrid wird abdestillirt und der Rückstand aus Aether umkrystallisirt. Die Krystalle des Triacetamids $(C_2H_3O)_3N$, (gef. 9,69, ber. 9,79 p. c. N), kleine weisse biegsame, leicht zusammenballende Nadeln, sind denen des Diacetamids sehr ähnlich; sie schmelzen bei 78—79° und erstarren bei weit niederer Temperatur (Diacetamid schmilzt bei 74—75°, Acetamid bei 78°). Das Diacetamid löst, ähnlich wie das Acetamid, Silberoxyd zu einem eigenthümlichen Salze; das Triacetamid verhält sich wie ein Säureanhydrid und bildet zunächst keine salzartigen Verbindungen; aus allen drei Körpern entstehen bei gelindem Erwärmen essigsaure Salze. Das Acetamid besitzt, wie bekannt, einen eigenthümlichen Geruch, das Triacetamid reagirt neutral, das Diacetamid am deutlichsten sauer. Durch Phosphorsäureanhydrid spaltet sich das Diacetamid in Acetonitril und Essigsäure (oder Anhydrid). Durch Aufnahme von Wasserstoff könnte das Acetamid, $CH_3.CO.NH_2$, in einen amidirten Alkohol, höchst wahrscheinlich Aldehydammoniak, $CH_3.CH\left\{\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right.$, übergehen; erwärmt man Acetamid mit Natrium oder Natriumamalgam, so entwickelt sich zwar der Geruch nach Aldehyd-Ammoniak, dieses selbst konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. *(Ber. ch. Ges. III. 847.)* — **C. Huber** giebt an, dass die *Säure* $C_6H_5NO_2$, welche er vor drei Jahren durch Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure *aus Nicotin* erhielt, keine Amidosäure, sondern *Pyridincarbonsäure* sei. *(Ber. ch. Ges. III. 849.)* — ***Th. Petersen**, Nitro-Chlorphenole. *(Ber. ch. Ges. III. 850.)* — **O. Wallach** und **H. Wichelhaus** erhalten β-*Naphtol* in reichlicher Menge und frei von α-Naphtol, indem sie 200 Grm. Naphtalin mit 180 Grm. Schwefelsäure 7 St. auf 160° erhitzen, die filtrirte Lösung mit Soda neutralisiren und das erhaltene Salzgemenge ohne Weiteres schmelzen. *(Ber. ch. Ges. III. 846.)* — **O. Wallach** und **H. Wichelhaus** haben das β-Naphtol, das bis jetzt kein Nitroproduct gegeben hatte, nach der Methode von BOLLEY *(C.-Bl. 1870. 657)* durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit verdünnter Salpetersäure in *Dinitro* β-*Naphtol*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$, übergeführt. Auf Zusatz von Wasser zu der conc. Flüssigkeit fallen stark gefärbte und stark färbende, mitunter ziegelrothe Flocken, welche mit Sodalösung ausgezogen werden, wobei die Hauptmenge des unvermeidlichen Harzes zurückbleibt. Die Lösung wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in alkoholischer Lösung mit Kohle behandelt, wieder mit Wasser gefällt, der Niederschlag in Chloroformlösung mit Kohle behandelt und die Substanz aus Chloroform umkrystallisirt. Hellgelbe, stark glänzende zusammenballende Nadeln, schmilzt bei 195° unter plötzlicher Bräunung, löst sich selbst in kochendem Wasser äusserst schwer, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und Chloroform. Diese Lösungen, sowie die der Salze, färben intensiv gelb.

Die Salzbildung erfolgt schwieriger als bei α-Naphtol. Mit Ammoniak färben sich die Krystalle lebhaft roth und die heiss bereitete Lösung scheidet glänzende rothe Nadeln ab, die sich an der Luft theilweise zersetzen. Das Silbersalz ist ein scharlachrother flockiger Niederschlag; das Barytsalz bildet hellgelbe, dünne, biegsame, seidenglänzende Nadeln, die bei 100° roth werden. Alle Salze sind in Wasser schwer löslich. Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen scheint das Dinitro-β-Naphtol ebensowenig einzugehen wie Dinitro-α-Naphtol. *(Ber. ch. Ges. III. 846.)*

Böttger *stellt unterphosphorige Säure* in folgender Weise (modificirt nach H. Rose) dar. Phosphor wird in einer Schale mit Wasser und dem dreifachen Gewichte Barythydrat einige Stunden auf 90° erwärmt, bis die übrigens völlig gefahrlose Entwickelung von selbst entzündlichem Phosphorwasserstoff auf Zusatz von noch etwas Barythydrat zu Ende ist; man filtrirt nach dem Erkalten, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus, schüttelt das Filtrat mit kohlensaurem Blei, behandelt mit Schwefelwasserstoff und dampft ein; unterphosphorigsauren Baryt erhält man, wenn man das rohe Product mit Kohlensäure behandelt, den doppelt kohlens. Baryt durch anhaltendes Kochen zersetzt und das Filtrat zur Krystallisation eindampft. *(N. Repert. Pharm. XIX. 685.)* — **C. Rammelsberg** hat den *Yttrocerit* einer neuen Analyse unterworfen und gefunden 47,27 p. c. CaO, 9,35 Ce_3O_4, 14,87 YO, 2,52 Glühverlust; 49,32 CaO u. 16,14 Ce_3O_4 + YO; Dichte 3,363. Berzelius hatte gef. 47.6—50,0 CaO, 18,2—16,4 Ce_3O_4 und 9,1—8,1 YO. Nimmt man $Ce = 92$ und $Y = 64$, so ergiebt sich aus der ersten Analyse die Formel des Y. zu $2(CeFl_3, 2\,YFl_2, 9\,CaFl_2) + 3aq$, woraus die Selbstständigkeit des Minerals folgt, während es Berzelius unentschieden gelassen, ob diess der Fall oder der Y. ein Gemenge Flussspath mit Cer- und Yttriumfluorid sei. Eine weitere Prüfung hat ergeben, dass das Ceroxydoxydul nahezu die Hälfte Lanthan- und Didymoxyd enthält und dass der als Yttererde bezeichnete Stoff aus 30 p. c. einer durch kohlens. Baryt fällbaren Erde und 70 p. c. einer nicht fällbaren Erde besteht. *(Ber. ch. Ges. III. 857.)*

K. Prantl, Die physiologische Bedeutung des Inulins. *(N. Rep. Pharm. XIX. 641.)* — **Henkel**, Pharmakognostische Beschreibung der javanischen Chinarinden. *(N. Rep. Pharm. XIX. 656.)* — **D. Hanbury** hat *Safran* mit kohlens. Kalk *verfälscht* gefunden, ohne dass die Drogue verdächtig erschien; der kohlens. Kalk sank in Wasser unter. Reiner Safran enthielt 4,41—5,90 p. c. Asche, verfälschter 12,72—21,22 p. c., ohne dass die Verfälschung durch das blosse Auge wahrgenommen wurde; ein Aschengehalt von 28,01 p. c. dagegen machte sich schon im Ansehen des Safrans bemerklich. *(N. Rep. Pharm. XIX. 664.)* — **J. Campbell Brown** hat die durch ihre Leichtbrüchigkeit ausgezeichneten *Rippen an allgemeiner Paralyse Leidender* analysirt. 1) 6 Rippen, die alle gerade durchgebrochen, und durch feste Knochenmasse wieder vereinigt waren, aber nur geringen Callus zeigten; einige waren später wieder gebrochen und hatten sich nur unvollständig wieder vereinigt; sie enthielten augenscheinlich viel Fett, das vor der Analyse entfernt wurde. Patient war 39 Jahre alt. 2) Nicht gebrochene und nicht viel Fett enthaltende Rippen, dünner als gewöhnlich. Patient hatte an Manie und allgemeiner Paralyse gelitten. 3) Dünne, rauhe, nicht gebrochene, an den Rändern ausgezackte Rippen; 40jähriges Weib. 4) Schlecht entwickelte Rippen; einige von ihnen gebrochen und unvollkommen vereinigt. 5) Femur und Tibia eines 9monatl. Fötus. 6) Knochen bei Osteomalacia. 7) Tibia eines gesunden Erwachsenen, noch Fett enthaltend, nach Valentin. 8) Rippe eines gesunden 25jähr. Mannes, nach v. Bibra.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Phosphorsäure	23,52	22,85	19,09		23,31	16,89	24,24	25,95
Kalk	29,57	28,54	25,25		28,98	22.20	32,98	34,43
Magnesia u. Alkalien	0,41	0,43	0,37		0,36	1,05	1,37	1,67
Kohlensäure	1,55	1,29	2,09		1,10	1,71	3,37	2,90
Anorg. Substanz	55,05	53,11	47,80	49,46	53,75	41,85	61,96	64,95
Organische S.	44,84	47,02	53,05	50,54	47,15	58,16	38,02	33,97
Kalk: 71 Phosphors.	89	88	93		88	92	97	94

Die Knochen der Paralytischen enthalten also mehr organische Substanz als die Gesunder und im Verhältnisse zu Phosphorsäure weniger Kalk; dagegen nähern sie sich in ihrer Zusammensetzung den fötalen und osteomalacischen Knochen. *(Ch. News. XXII. 206.)* — **Charles R. C. Tichborne** hat *Staub auf seine gährungserregenden Eigenschaften* untersucht. Staub aus zwei verschiedenen Strassen Dublins, die mit hartem Pflaster versehen sind, enthielt bei 100° getrocknet 68,9 p. c. anorganische und 31,1 organische Substanz, letztere mit 1,07 p. c. N u. 43,7 C; 54,8 p. c. anorganische u. 45,2 p. c. organische S. (2,1 p. c. N u. 57,5 C). Die organische Substanz bestand aus fein gepulvertem Stallmiste. Die zweite Probe des Strassenstaubes war einem Cabstandplatze entnommen und enthielt Spuren Ammoniak, während der Strassenstaub gewöhnlich sauer reagirt, wenn er überhaupt eine Reaction zeigt. Staub von den oberen Sitzen von Merrion-Hall (Kirche) enthielt 32,1 p. c. organische Substanz, von der Gallerie des Theatre Royal 53,2 p. c., vom Ventilatorraume über dem Gase im alten Concertsaale 35,7 p. c. organische Substanz. Diese drei Staubsorten

enthielten auffällig viel Eisen, so der aus dem Concertsaale 21 p. c. Eisenoxyd in der anorganischen Substanz. In dem Staube von den Mauern auf der Höhe der Nelsonsäule (134 Fuss hoch) wurde 29,7 p. c. organischer Substanz gefunden. Bei den Gährungsversuchen diente die Reduction der Salpetersäure als Merkmal. Destillirtes Wasser wurde mit übermangansaurem Kali gefärbt u. wieder destillirt, wobei das erste Destillat weggegossen wurde. In dem übrigen Wasser wurde gelöst salpetersaures Kali, phosphorsaures Natron und etwas schwefelsaures Kali; zur Neutralisation der etwa entstehenden Säure wurde kohlens. Kalk hinzufügt; gelöst wurde ferner ein Gemenge von Milch- und Rohrzucker. Bei jedem Versuche wurden die Mischungen gekocht, mit Baumwolle verstopft und erkalten gelassen; sie wurden sämmtlich unter denselben Verhältnissen Tag und Nacht einer Temperatur von 20—28° C. ausgesetzt. Eine solche Probe blieb 14 Tage lang unverändert; darnach traten Zeichen beginnender Zersetzung ein. Eine andere Probe (mit 0,25 Grain Salpeter in der Maassunze) wurde mit etwas Käseschimmel versetzt, und dann täglich in folgender Weise untersucht; es wurden 5 C.-C. Flüssigkeit abgehoben u. das Niveau der Flüssigkeit markirt, um das verdunstende Wasser ersetzen zu können; die abgenommene Flüssigkeit mit etwas Stärkekleister, mit Jodkalium und Schwefelsäure versetzt und die Färbung mit unterschwefligsaurem Natron zurücktitrirt; jeder Grad dieser Lösung entsprach 0,28 Grain Salpeter. Nach den ersten 24 Stunden wurde 0,5 Hyposulphit verbraucht, später war keine salpetrige Säure mehr nachweisbar, wohl aber noch Salpetersäure. Die Milchsäuregährung ging gut von Statten. Bei Anwendung von 3 Grains Salpeter auf die Maassunze war während der ganzen Dauer des Versuches salpetrigsaures Salz, aber keine salpetrige S., wiewohl die obere Schicht sauer reagirte, nachweisbar. Vf. vermuthet, dass die Salpetersäure, ehe sie absorbirt wird, in eine niedere Stickstoffverbindung übergeht. Salpetersäure war immer vorhanden, woraus folgt, dass, wenn in einem Wasser auch keine Salpetersäure nachweisbar ist, es doch in Zersetzung begriffen sein kann. Die 5 Staubsorten bewirkten alle zu $^1/_{2000}$ eine bis zum 6—7. Tag zunehmende Reduction der Salpetersäure (bis 8,5—10,0 Grade der Hyposulphitlösung), später nahm die Menge der salpetrigen Säure wieder ab, die Gährung war mehr oder minder lebhaft, verlief unter Bildung von Schimmel und von Milchsäure, zum Theil uch unter lebhafter Kohlensäureentwickelung; nur der Staub aus dem Concertsaale und dem Theater bewirkte schwache Gährung, wahrscheinlich weil durch die Luftströmung die Sporen aus ihm grossentheils entfernt waren. Auf der mit Strassenstaub versetzten Flüssigkeit entwickelte sich ein Mycelium von ausserordentlicher gährungserregender Wirksamkeit; theilweise getrocknet schien es wirksamer als ein gleiches Gewicht Schimmel von altem Käse. Vf. empfiehlt daher den Staub statt des Käses als Ferment bei der fabrikmässigen Darstellung von Milchsäure oder Buttersäure anzuwenden. *(Ch. News. XXII. 197.)* — **David Forbes** bespricht die verschiedenen Methoden zur *Ausnutzung der Kloakenwässer* (Filtriren, Berieseln der Felder; Behandeln mit Kalk, mit Kalk und Eisenchlorid, mit Alaun oder schwefelsaurer Thonerde, mit Thon, Alaun, Blut und Kohle) und empfiehlt endlich den von Apsley Price und Vf. angegebenen Phosphatprocess, wobei das Wasser mit in Säuren (Salzs., Schwefels.) gelösten natürlichen Phosphaten, namentlich thonerdehaltigen, versetzt und mit Kalkmilch neutralisirt wird; die Thonerde schlägt die organischen Substanzen, namentlich die Farbstoffe, nieder und das Ammoniak fällt als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Der Niederschlag setzt sich sofort ab und das abfliessende Wasser ist völlig farb- und geschmacklos und besitzt keinen unangenehmen Geruch. Fische sterben in demselben nicht und es lässt sich monatelang bei Sommertemperatur aufbewahren, ohne zu faulen. Der Niederschlag besitzt einen ziemlichen Werth für die Landwirthschaft. Das von Vff. benutzte Thonerdesulphat beziehen sie von den westindischen Inseln, wo sich nicht weniger als 9 Millionen Tons davon vorfinden. *(Ch. News. XXII. 148.)* — **Will. Hoper**, Die Behandlung contagiöser Krankheiten mit Carbolsäure. *(Ch. News. XXII. 195.)*

F. Fenwick Allen, Ueber *Legirungen des Mangans* mit Kupfer, Zinn, Zink und Blei. Dieselben aus metallischem Mangan darzustellen, ist nicht vortheilhaft, weil das metallische Mangan selbst schwer zu beschaffen ist. Vf. erhitzte eine inniges Gemenge von ziemlich reinem Manganoxyd (oder von kohlensaurem Mangan), Kupferoxyd und Kohle 3—4 Stunden in einem Graphittiegel auf möglichst hohe Temperatur, wonach die Legirung in weissen Körnern in der Masse vertheilt gefunden wurde; diese schmolzen, für sich erhitzt, ziemlich leicht zu einem von grüner glasiger Schlacke bedeckten Regulus zusammen. Diese Legirung, welche aus 75 p. c. Cu und 25 Mn bestand, war in der Wärme sehr hart und brüchig, erkaltet zwar auch noch hart, liess sich aber leicht walzen und war sehr elastisch. Durch Zusammenschmelzen dieser Legirung mit Zink wurde eine Masse erhalten, die sich sowohl in der Hitze als in der Kälte walzen liess. Die Versuche wurden mit denselben Resultaten im Grossen (mit einem 100 Pfd. fassenden Tiegel) wiederholt, wobei es sich vortheilhaft erwies, den Tiegelinhalt, bevor er aus dem Feuer genommen wurde, umzurühren, wodurch die Metalltröpfchen zum Zusammenfliessen gebracht werden. Eine Legirung mit 5—30 p. c. Mn lässt sich hämmern und ziehen, und ist beträchtlich zäher als Kupfer. Die mit Zink versetzte Legirung ist geringen Sorten Neusilber ähnlich; es wurden auch gemischte Legirungen mit Zinn, Blei und anderen Metallen erhalten, die sich zu Zapfenlagern verwenden

liessen. Die Legirung würde vielfache Verwendung finden, kam aber noch zu theuer zu stehen; es bleiben 10 p. c. Mn unreducirt oder gehen in die Schlacke; die Abnutzung der Graphittiegel ist bedeutend, ebenso der Verbrauch an Kohlen und der Aufwand an Arbeit. Vortheilhafter gestaltete sich das Verfahren, als die Reduction in einem ziemlich grossen Reverberirofen vorgenommen wurde; Siemens hat einen Ofen construirt, der bei nicht oxydirender Flamme die erforderliche Hitze giebt. *(Ch. News. XXII. 194.)* — **H. Highton** fertigt *künstliche Steine* von der Härte des Granits, indem er die aus gutem hydraulischen Cäment gefertigten Stücke trocken in eine Lösung von Kieselsäure in Alkali bringt, die überschüssige Kieselsäure enthält; der Kalk im Cämente verbindet sich mit der Kieselsäure und das frei gewordene Alkali löst neue Mengen Kieselsäure. *(Ch. News. XXII. 195.)* — A. H. Church beschreibt ein Verfahren zur *Conservirung der Bausteine*. Sie werden nach einander getränkt mit einer Lösung von saurem phosphorsauren Kalk, womöglich warmem Barytwasser u. einer dialysirten Lösung von Kieselsäure, welcher nachträglich etwas kieselsaures Natron oder Kali zugesetzt wird. Das saure Phosphat verbindet sich mit dem Kalke zu neutralem Phosphate und dieses wird durch den Baryt in basisches Kalk-Barytsulphat verwandelt. Ist der Stein schon theilweise zersetzt und haben sich Sulphate gebildet, so werden diese durch den Baryt in das unlösliche und nicht efflorescirende Barytsulphat verwandelt, während Kalk und Magnesia, die frei geworden waren, durch die nachfolgende Behandlung mit dem sauren Phosphate gebunden werden. Der Kieselsäureüberzug schützt weiter vor atmosphärischen Einflüssen. Dieses Verfahren ist bereits mehrfach im Grossen angewendet worden und soll noch weiter angewendet werden. *(a. a. O. 205.)* — **H. Grothe**, Das Trocknen der Gespinnstfasern etc. und die Apparate und Einrichtungen zu diesem Zwecke. *(Hannov. Mitth. 1870. 188.)* — **Martin**, Verwendung des Kalklichtes zu Beleuchtungszwecken. *(Ch. News. XXII. 208.)*

Ueber die Feuerbeständigkeit der Thone; Bemerkungen zu den Aufsätzen von Bischof in voriger Nr.,

von

Dr. E. Richters zu Waldenburg.

In seiner früher erschienenen Abhandlung über die Feuerbeständigkeit der Thone hat der Verf. unter anderen auch den Satz aufgestellt, dass die äquivalenten Mengen der sogen. Flussmittel (MgO, CaO, FeO, KO) auf die Schmelzbarkeit der Thone mit gleichem Kieselsäure- und Thonerdegehalte von gleichem Einflusse seien. Diesen Satz nun glaubt Bischof nur mit einer gewissen Beschränkung gelten lassen zu können und zwar soll derselbe erst in den höchsten, über den Schmelzpunkt des Platins hinausgehenden Hitzegraden zur vollen Geltung kommen, während sich bei niedereren Temperaturen ein anderes Verhältniss in der Wirkung der Flussmittel einstelle.

Wurde nämlich, „genau nach der vom Vf. beschriebenen Weise", 1 Grm. kieselsaure Thonerde mit 4 p. c. der Basen — Magnesia, resp. Kalk, Eisenoxyd oder Kali – gemischt und die aus den Gemengen angefertigten prismatischen Proben bis zum Momente des abschmelzenden Drahtes der normirten Schmiedeeisen-Schmelzhitze ausgesetzt, so waren glasirt und glänzend das Kalk- und Kaliprisma, wenig oder nicht glasirt die Magnesiaprobe, von mattem Aussehen das Prisma der kieselsauren Thonerde und fast ebenso das Eisenprisma, welches nur mehr schmutzig gefärbt war. Das Resultat änderte sich nicht, als der Versuch mit denselben Proben sechsmal hintereinander wiederholt wurde; erst als die Temperatur bis über die Schmelzhitze des Platins hinaus gesteigert wurde, kam das vom Vf. aufgestellte Gesetz der Aequivalente — wenn der Kürze halber nach Bischof's Vorgange dieser Ausdruck statthaft ist — zur vollen Geltung. — Im Nachfolgenden will der Verf. zeigen, dass die von Bischof mitgetheilten Beobachtungen keineswegs geeignet sind, die allgemeinere Gültigkeit des obigen Satzes in Frage zu stellen.

Zunächst ist hervorzuheben, dass, wenn die betreffenden Parallelversuche genau in der vom Vf. beschriebenen Weise ausgeführt wurden, unter der sog. kieselsauren Thonerde Bischof's ein blosses

Gemenge aus Kieselsäure und Thonerde zu verstehen ist, und in der That sind unter dieser Voraussetzung die mitgetheilten Erscheinungen sehr leicht zu verstehen. Etwas schwieriger würde dieses schon sein, wenn man annehmen wollte, dass statt eines solchen Gemenges ein sehr reiner natürlicher Thon von der angegebenen Zusammensetzung angewandt worden sei. Von der Möglichkeit endlich, dass unter der kieselsauren Thonerde eine künstlich dargestellte chemische Verbindung gemeint sei, glaubt Verf. absehen zu können, da unter diesen Umständen von einer Wiederholung seiner Versuche, zumal genau in der von ihm beschriebenen Weise, keine Rede mehr sein könnte.

Es bleiben also nur die beiden ersten Fälle in Betracht zu ziehen. Nimmt man zunächst als das Wahrscheinlichste an, Bischof habe seine Versuche mit einem Gemenge aus $Al_2O_3 + 2SiO_3$ ausgeführt. In einem solchen hat man zwei so gut wie unschmelzbare Körper, welche sich erst in den höchsten Temperaturen zu einer schwerschmelzbaren chemischen Verbindung, der kieselsauren Thonerde, vereinigen. Der Einfluss der flussbildenden Bestandtheile auf das Verhalten eines solchen Gemenges ist nun als ein doppelter anzusehen: Zunächst vermitteln sie die ohne ihre Gegenwart nur schwierig eintretende Silicatbildung, indem sie zur Entstehung leichtflüssiger Doppelverbindungen Veranlassung geben. Die Strengflüssigkeit dieser letzteren ist dann ferner hauptsächlich bedingt von dem quantitativen Verhältnisse der Flussmittel zur Kieselsäure und Thonerde, wie der Verf. dies in der betreffenden Abhandlung ausführlich gezeigt hat. Man hat dem entsprechend zu unterscheiden zwischen der Temperatur, welche zur Bildung, und derjenigen, welche zum Schmelzen des fertigen bereits gebildeten Silicats erforderlich ist. Die erstere liegt immer höher als die letztere. Zeigt nun Bischof, dass ein Gemenge aus Kieselsäure und Thonerde, entsprechend Al^2O^3, $2SiO^3$ mit 4 p. c. Kalk, einer bis zur Schmelzhitze des Schmiedeeisens gesteigerten Temperatur kurze Zeit ausgesetzt, sich stärker glasirt wie ein eben solches, welches statt des Kalkes 4 p. c. Magnesia enthält, dass sich aber dieses Verhältniss geradezu umkehrt, wenn man die Prüfungstemperatur bis aufs Höchste steigert, so weist dies darauf hin, dass sich die Kalkverbindung, wenn auch nicht bei niederer Temperatur, so doch leichter und rascher bildet wie die Magnesiaverbindung, dass aber diese, einmal gebildet, weniger strengflüssig ist wie jene.* Aus den mit den *Gemengen aus Thonerde*, Kieselsäure und Flussmitteln angestellten Versuchen einen Schluss auf den Einfluss der letzteren auf die Strengflüssigkeit der Thone zu ziehen, ist schlechterdings nur dann gestattet, wenn der durchaus geschmolzene Zustand der Proben die eingetretene Silicatbildung mit Sicherheit verbürgt. Uebrigens kann die hierzu erforderliche hohe Temperatur sehr wohl durch ein längeres Glühen ersetzt werden. Bischof setzte seine Proben „bis zum Momente des abschmelzenden Drahtes" der Schmelzhitze des Schmiedeeisens aus, d. h. er beendigte den Versuch, sobald der angegebene Hitzegrad positiv erreicht war, und fand dann das Gesetz der Aequivalente nicht bestätigt; der Verf. überliess dagegen bei seinen Versuchen die Proben zwei volle Stunden lang einer Temperatur, welche vielleicht etwas über den Schmelzpunkt des Schmiedeeisens hinausging, niemals aber den des Platins erreichte, wovon er sich stets bestimmt überzeugt hat, und in keinem Falle liess ihn das Resultat über die äquivalente Wirkung der Basen im Zweifel.

Wird nun statt des mehrfach erwähnten Gemenges ein sehr *reiner natürlicher Thon* angewandt, so finden die zugemischten Basen eine bereits fertig gebildete chemische Verbindung vor, in welche sie nur einzutreten haben. Unter diesen Umständen erfolgt die Bildung der leichtflüssigen Doppelverbindung viel leichter und rascher, sie erfordert bei Weitem nicht die hohe Temperatur wie in dem ersten Falle, und es ist keineswegs nöthig, wie Bischof glaubt, die Hitze bis zum Schmelzpunkte des Platins oder gar darüber hinaus zu steigern, um das Gesetz der Aequivalente in der unzweideutigsten Weise zur Anschauung zu bringen. So hatte Verf. z. B. im Verfolg

* Streng genommen, beweist der Umstand, dass die Magnesiaverbindungen dünnflüssiger werden, wie die mit einer gleichen Menge Kalk versehenen, nur die geringere Strengflüssigkeit der ersteren, nicht aber auch sogleich ihre leichtere Schmelzbarkeit im gewöhnlichen Sinne des Wortes. Um letztere direct zu beweisen, würde es nöthig sein, die beiden bereits vollkommen geschmolzen gewesenen Proben einer allmälig zunehmenden Hitze auszusetzen und zu constatiren, dass auch die Magnesiaverbindung bei niederer Temperatur aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehe, wie die Kalkprobe. Einen derartigen directen Beweis, der übrigens nur mit Ueberwindung ausserordentlicher Schwierigkeiten zu ermöglichen wäre, habe ich in meiner Abhandlung nicht geführt, daher an manchen Stellen der Ausdruck Schmelzbarkeit im Sinne von geringer Strengflüssigkeit zu verstehen ist. Im Uebrigen wird Niemand, der sich eingehend mit dem Studium der Thone und speciell der Wirkung der Flussmittel beschäftigt hat, im Zweifel sein, dass die strengflüssigsten Thone auch die schwerschmelzbarsten sind und umgekehrt.

seiner früheren Versuche Veranlassung, kleine Schüsselchen, welche aus einem Gemenge von Kaolin und Quarz mit 4 p. c. der verschiedenen Flussmittel angefertigt worden waren, dem Feuer des Porcellanofens auszusetzen. Die Temperatur überstieg die Schmelzhitze des Gussstahles, erreichte aber die des Schmiedeeisens nicht vollständig. Nach dem ersten etwa dreitägigen Brande erschienen die Schüsselchen mit dem Kalkzusatze am meisten erweicht, aber schon nach dem zweiten Feuer hatte sich das Verhältniss total geändert; die Magnesiaschüsselchen begannen bereits zu zerfliessen, während die Kalkschüsselchen noch immer ihre Form behalten hatten. In den natürlichen Thonen hat man, ausser der freien Kieselsäure, wasserhaltige, fertig gebildete Doppelsilicate, denn sowohl die Genesis der Thone, wie ihr Verhalten zu schwacher Salzsäure, welche denselben in der Regel nur sehr geringe Mengen der fremden Basen zu entziehen vermag, beweist, dass sich letztere in mehr oder weniger inniger chemischer Verbindung mit dem Thonerdesilicate befinden. Hier fällt also, wenn es sich darum handelt, die Flussmittel zur Wirksamkeit zu bringen, die hohe Temperatur, welche bei den Versuchen mit den Gemengen aus Thonerde, Kieselsäure und Flussmitteln und in minderem Grade auch mit denen aus Thon und Flussmitteln zur Bildung des Silicats erforderlich war, fort und der Einfluss der flussbildenden Bestandtheile im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte wird zur Geltung kommen, sobald die zum Schmelzen der fertig vorhandenen Doppelverbindung genügende Temperatur erreicht ist. In der Berücksichtigung dieser Verhältnisse allein findet man den Schlüssel zur Erklärung der verschiedensten, scheinbar widerspruchvollsten Erscheinungen. Sie erklären die abweichenden Resultate von des Vf.'s und Bischof's Versuchen, sie machen es verständlich, weshalb sich die meisten feuerbeständigen, an flussbildenden Bestandtheilen nicht zu armen und an Kieselsäure nicht zu reichen Thone in Hitzegraden mit feinstem Quarzpulver zu einem Email oder Glase schmelzen lassen, bei denen die entsprechend zusammengesetzten Gemenge kaum eine Sinterung erhalten, weshalb ferner, wenn verschiedene Thone von obiger Beschaffenheit bei gleichen, aber allmälig gesteigerten Hitzegraden geprüft werden, die Resultate der einzelnen Versuche in einem bestimmten und constant bleibenden Verhältniss zu einander stehen, das nicht stattfinden könnte, wenn in der That das Verhältniss der Wirkungsfähigkeit der einzelnen Flussmittel mit der zu- oder abnehmenden Temperatur ein anderes würde u. s. w.

Zuletzt geht Verf. noch auf einige andere Punkte der Arbeit Bischof's kurz ein. Auf die hervorgehobene Ausnahmestellung des Eisenoxydes als Flussmittel hat er bereits früher aufmerksam gemacht. Dieselbe findet übrigens nur bei den sehr basischen Silicaten statt, sie verschwindet schon vollständig bei dem $^{2}/_{3}$ Silicat (Al_2O_3, $2 SiO_3$) in einer Temperatur, welche die Schmelzhitze des Platins bei Weitem nicht erreicht. Der normale Einfluss des Eisenoxydes scheint hauptsächlich von dessen stattgefundener Reduction zu Oxydul abzuhängen, welche wahrscheinlich durch die Kieselsäure begünstigt wird. Der von Bischof ausgesprochenen Ansicht, *(Polyt. Journ. CXCVI. 527)* dass die Thonerde bei dem Schmelzen der Thone keineswegs eine indifferente Rolle spiele, vielmehr das Vorhandensein derselben als eigentliches Beförderungsmittel der Wirksamkeit der Flussmittel anzusehen sei, kann Vf. um so mehr zustimmen, als er selbst schon früher den chemischen Vorgang des Schmelzens der Thone als auf der Bildung von Doppelsilicaten beruhend bezeichnet hat. Unter den Doppelsilicaten aber konnten nur die aus Thonerde, Kieselsäure und Flussmitteln zusammengesetzten Verbindungen verstanden sein. Nichtsdestoweniger ist in concreto insofern die Thonerde für die Thone niemals als Flussmittel zu bezeichnen, als ihre Vermehrung stets die Strengflüssigkeit befördert; denn jeder natürliche Thon, der auf diesen Namen Anspruch machen darf, enthält immer eine hinreichende Menge Thonerde, um die in verhältnissmässig untergeordneter Quantität vorkommenden Flussmittel zur vollen Wirksamkeit gelangen zu lassen.

Noch ist zu bemerken, dass sich in die von Bischof für die Normalthone aufgestellten Formeln ein Fehler eingeschlichen hat, da er sich, zur Berechnung der Sauerstoffmenge der Kieselsäure, des unrichtigen Factors 0,63158 statt 0,5333 bediente. Der betreffende Factor bleibt, was wohl keiner weiteren Ausführung bedarf, der nämliche, gleichgültig, ob die Kieselsäure SiO_2 oder SiO_3 geschrieben wird. Bei Berichtigung dieses Fehlers stellt sich denn auch die vermisste Uebereinstimmung zwischen den Formeln Bischof's und denen des Verf.'s in wünschenswerther Weise ein, da die vom Vf. benutzten Aequivalentzahlen, bezüglich deren Factoren nur sehr wenig von denen Bischof's abweichen. So erhält beispielsweise der weisse Saarauer Thon mit Zugrundelegung der Zahlen des

Verf.'s die Formel 14,21 (Al_2O_3, 4,85 SiO_2) + RO, und nach Bischof, wenn der richtige Factor angewandt wird, 14,15 (Al_2O_3, 5,01 SiO_2) + RO, statt 14,15 (Al_2O_3, 5,94 SiO_2) + RO.

Auf den Werth der Analyse für die Beurtheilung der Feuerbeständigkeit der Thone und ihre Beziehungen zu den Resultaten der Prüfung nach Bischof's oder des Verf.'s Verfahren wird dieser in einer späteren Abhandlung näher einzugehen Gelegenheit haben. (*Pol. Journ. CXCVII. 268.*)

Chemische Untersuchung der Knochen von knochenbrüchigem Rindvieh,

von

E. Reichardt.

Obgleich derartige Untersuchungen schon häufiger ausgeführt wurden, ist die Frage, ob bemerkenswerthe Stoffumänderungen vorliegen, keineswegs abgeschlossen u. dürfte auch durch die hier gegebenen Versuche nicht abgeschlossen werden. Um so mehr ist es Pflicht, bestimmte Fälle der Prüfung zu unterwerfen, weshalb das gebotene Material sofort in die Hand genommen wurde. Dr. Zürn hatte durch eigene Anschauung die Krankheit der Knochenbrüchigkeit — Osteomalacie — bei Rindvieh constatirt und in vorgeschrittenem Maasse entwickelt vorgefunden, brachte das Material selbst mit und liess von sachkundiger Hand die gleichen Knochentheile von völlig gesundem Vieh zum geeigneten Vergleiche auswählen, so dass Einwände über mangelhaftes Material von vorn herein beseitigt sind.

Die literarischen Arbeiten, so weit sie dem Verf. vorliegen, widersprechen sich bedeutend.

v. Bibra äussert sich in seinem bekannten Werke (Chemische Untersuchung der Knochen und Zähne, 1844, Schweinfurt) S. 295: „Es ist allerdings richtig, dass diese Knochen (bei Knochenbrüchigkeit) keinen bedeutenden Gehalt an anorganischer Substanz haben, aber die Differenz ist zu gering, um die grosse Zerbrechlichkeit der Knochen, welche bei den Thieren im lebenden Zustande stattfindet, zu bedingen."

Die beigefügten Analysen ergaben:

	Oberarmbein	Röhrenknochen	Rippe
Organische Substanz	31,10	33,23	42,18
Anorganische Substanz	68,90	66,77	57,82

Speciell betragen die Mengen an phosphorsaurem Kalke und phosphorsaurer Talkerde: Rippe 49,92, Röhrenknochen 57,94, Oberarmbein 59,31 p. c. Die Knochen eines gesunden 4jährigen Stieres hatten nach demselben Chemiker 31—34,8 p. c. organische Substanz und bis 69 p. c. anorganische; der Gehalt an phosphorsaurem Kalke und Talkerde betrug 53,56 u. 55,49 p. c. — Lehmann äussert sich allgemein dahin: „dass bei allen pathologischen, die Knochen befallenden Processen die mineralischen Stoffe früher und in grösserer Menge entzogen werden, als die organische Materie; findet theilweise Verödung, Rarefaction des Knochengewebes statt, so werden die gebildeten Höhlungen gewöhnlich mit flüssigem Fette gefüllt." (Handbuch der physiologischen Chemie. Leipzig, 1854. S. 205). — Gorup-Besanez sagt: „Bei der Osteomalacie nimmt nicht nur allein der Gehalt der Knochen an anorganischen Salzen bedeutender ab, als bei irgend einer anderen Knochenkrankheit, sondern es geht auch ein grosser Theil des Osseïns unter, dagegen ist das Fett ausserordentlich vermehrt. Die anorganische Substanz osteomalacischer Knochen giebt beim Kochen mit Wasser zuweilen Glukin, zuweilen aber auch nicht, ist demnach in ihrer Natur wesentlich verändert." (Lehrbuch der physiologischen Chemie. II. Aufl. S. 581.) Eine Reihe Analysen als Belege betreffen Menschenknochen. Der Fettgehalt steigt dabei bis 34,15 p. c., die anorganische Substanz sinkt bis auf 20,25 p. c., wobei die phosphorsauren Salze 14,42 p. c. betragen, die Alkalisalze 4,70 p. c. — W. Kühne (Lehrbuch der physiologischen Chemie. 1868. 398) spricht sich darüber folgendermassen aus: „Die zahlreichen Knochen-Erkrankungen sind bis jetz trotz ihres grossen physiologischen Interesses und der leichten Ausführbarkeit mancher in jeder Hinsicht interessanter chemischer Bestimmungen nur wenig zur Untersuchung benutzt. Bei Rhachitis, Craniotabes und Osteomalacie wurde vorzugsweise relative Verminderung der Knochenerde gefunden, so dass die organische Substanz statt etwa 30—35 p. c. der kranken Knochen, wie normal, bis 60—80 p. c. betrug." — Gerlach (Lehrbuch der allgemeinen Therapie der Hausthiere. 1868. S. 307) führt „bei Verarmung an

Knochenbestandtheilen besonders an Knochenerde" verschiedene Untersuchungen von Rinderknochen an. — KEUSCHER fand:

		Schenkelbein	Rippe	Wirbel und Beckenknochen
Organ. Substanz	knochenbrüchig	67,50	70,00	73,87
	normal	39,80	42,51	42,58
Anorgan. Substanz	knochenbrüchig	32,50	30,00	26,13
	normal	60,02	57,49	57,42

HELLRIEGEL untersuchte einen Beckenknochen; er fand ein specifisches Gewicht von 1,170, statt 1,435 und folgende Bestandtheile:

	kranker Knochen	gesunder Knochen
Flüssiges Fett	49,5	8,2
Leimsubstanz	26,8	33,5
Phosphorsauren Kalk	20,2	48,6
Kohlensaurer Kalk	3,4	7,9
Andere Mineralsubstanzen	0,1	1,8
	100,0	100,0

Die Zunahme an Fett ist ganz enorm bei den kranken Knochen. GERLACH spricht aus, dass der Mangel an Knochenerde nicht Ursache, sondern Folge der Krankheit zu sein scheine, weshalb die Behandlung durch Wiederersatz hierbei höchstens von palliativer Wirkung sein könne. — GROUVEN (H. ANACKER, der Thierarzt, 1865, S. 273) fand fast gar keinen Unterschied bei der sehr vollständigen Untersuchung des Oberschenkelbeines eines knochenbrüchigen Ochsen im Vergleiche mit den gleichen Theilen eines gesunden Thieres, weshalb die wirklich kranke Beschaffenheit des ersteren in Zweifel gezogen wurde. Dem gegenüber bemerkt ANACKER mit Recht, dass der Verlust der Knochen an Kalk lange Zeit hindurch ein unerheblicher sein könne und die chemischen Analysen nie übereinstimmen würden, je nach der mehr oder minder entwickelten Krankheit u. s. w. — Sehr häufig wird als Folge der Knochenbrüchigkeitskrankheit überhaupt das Schwinden der Phosphorsäure hervorgehoben.

Diese verschiedenen Angaben in der Literatur gaben genügenden Anlass zu erneuten Untersuchungen. Das gebotene Material bestand in Rippen, Beckenknochen und Unterarm von erwachsenen Thieren. Aeusserlich war sofort das geringe Gewicht auffällig, welches die kranken Knochen besassen. Es wurden gleich grosse Stücke von gesunden und kranken Knochen möglichst genau gefertigt und wogen:

	Rippe	Beckenknochen	Unterarm	
Kranke Knochen	13,860	43,925	100,795	Gramm
Gesunde Knochen	30,552	46,552	130,302	„
	1:2,2	1:1,06	1:1,3	

Die Bestimmung der Feuchtigkeit konnte nach dem Transporte der Knochen keine besondere Bedeutung besitzen; deshalb wurden grössere Knochenstücke bei 100° C. getrocknet, bis zur Constanz des Gewichtes, und dabei ausfliessendes Fett sorgfältig aufgefangen, endlich letzteres durch wiederholte Einwirkung von Aether bis zur Erschöpfung ausgezogen und bestimmt. Die Resultate beziehen sich demgemäss stets auf bei 100° C. völlig ausgetrocknete Knochenstücke. Es enthielten:

	Fett	Asche	Leimgebende Substanz.
Rippe gesund	11,72	52,34	35,94
„ krank	13,89	45,98	40,13
Beckenknochen gesund .	22,07	48,08	29,85
„ krank .	29,98	40,34	29,68
Unterarm gesund . . .	18,38	54,45	27,17
„ krank . . .	34,48	41,50	42,02

Der Fettgehalt ist demnach durchgehends bei dem kranken Materiale höher, am stärksten ist der Unterschied beim Unterarm, wo das Verhältniss 1:2 wird. Der Schmelzpunkt der Fette war verschieden, schon nach dem äusseren Ansehen zeigte sich das Fett der kranken Knochen weichflüssiger. Bei sämmtlichen drei vergleichenden Untersuchungen wurde bei grösseren Mengen der Schmelzpunkt des Fettes der gesunden Knochen zu 46° C. gefunden, bei denjenigen der Kranken zu 43° C.

Eine später folgende Prüfung einer sehr geringen Menge ergab bei Fett der gesunden Knochen den Schmelzpunkt von 43° C., Erstarrungspunkt = 36° C., der kranken Knochen — Schmelzpunkt 33° C., Erstarrungspunkt 31° C. Beide Versuche constatiren die mehr ölige Beschaffenheit des Fettes der kranken Knochen. Bei sämmtlichen kranken Knochen ist der Aschengehalt niedriger, als bei den gleichen Stücken der gesunden. — Als leimgebende Materie wurde der Glühverlust der entfetteten Knochen berechnet, weitere Untersuchungen müssten genau auf die Constitution und das Verhalten eingehen, namentlich, da schon mehrfach wahrgenommen wurde, dass diese Substanz der kranken Knochen nicht mehr oder nicht mehr so gut Leim bildet. Diese Prüfungen wurden für jetzt unterlassen, um die Fragen nicht zu weit auszudehnen, so interessant sie auch sein mögen und so wichtig sie für weitere Folgerungen erscheinen. Die leimgebende Materie stellt sich bei den Beckenknochen gleich, beträgt bei der kranken Rippe weit mehr, als bei der gesunden, bei den Unterarmknochen umgekehrt, sicher wegen der so auffälligen Steigerung oder Substitution der anorganischen Substanz durch Fett.

	Rippe		Beckenknochen		Unterarm	
	gesund	krank	gesund	krank	gesund	krank
Asche	59,26	53,40	61,70	57,61	66,10	63,34
Leimgebende Substanz .	40,74	46,60	38,30	42,39	33,90	36,66

Abgesehen vom Fette ist demnach die Abnahme der Asche bei den kranken Knochen und relative Steigerung der leimgebenden Substanz durchgehend.

Die Untersuchung der Aschenbestandtheile geschah zuerst bei Rippe und Unterarm durch Dr. Dreykorn und beschränkte sich auf die Bestimmung des Kalkes, der Talkerde und der Phosphorsäure. Wie üblich auf Salze berechnet, wurden in 100 Theilen der Asche erhalten:

Rippe

	gesund	krank
3 basisch phosphors. Lalk . . .	87,08	87,08
„ „ Talkerde . .	1,33	0,80
Kohlensaurer Kalk	9,00	9,49

Unterarm: Da die vorhergehende Bestimmung so gut wie keinen Unterschied ergeben hatte, wurden nunmehr die phosphorsauren Salze direct durch Ammoniak gefällt und bestimmt. Die Resultate waren:

	gesund	krank
Phosphorsaure Salze	87,51	88,62
Kohlensaurer Kalk	11,68	11,23

Der kranke Knochen enthielt hier wenig über 1 p. c. phosphorsaure Salze mehr. Diese Widersprüche, übereinstimmend mit den bisherigen Beobachtungen, konnten nur durch weitere, eingehendere Untersuchungen erklärt werden, welche von Höhn fortgesetzt wurden.

Rippe: Neu dargestellte Asche, durch langsame Verbrennung erhalten, wurde nur auf Phosphorsäure geprüft und ergab nach je 2 Bestimmungen als Mittel

	gesund	krank
Phosphorsäure	41,20	38,62 p. c.

demnach ein ganz anderes Resultat, und, wie schon wiederholt angegeben, eine bedeutend geringere Menge Phosphorsäure in den kranken Knochen. Leider waren die ausgewählten, genau bestimmten Rippenstücke verbraucht, so dass die Prüfung auf die weiteren Bestandtheile nicht ausgeführt werden konnte.

Beckenknochen: Es wurden zuerst Phosphorsäure und gleichzeitig Kalk ermittelt, und nach je zwei Bestimmungen erhalten:

	gesund	krank
Phosphorsäure	39,87	38,19
Kalk	51,84	51,84

Abermals enthalten die kranken Knochen über 1 p. c. weniger Phosphorsäure; merkwürdiger Weise bleibt sich die Menge des Kalkes völlig gleich. Dies gab Veranlassung, von Neuem Asche darzustellen und mit möglichster Controlle die einzelnen Bestandtheile abermals zu ermitteln. In 100 Th. Asche wurden gefunden:

	gesund	krank
Kalk	54,36	53,09
Talkerde	0,99	1,23
Kali	0,49	0,85
Natron	0,28	9,49
Phosphorsäure	39,96	39,90
Kohlensäure	2,92	3,40
Chlor	0,17	0,65
Schwefelsäure	0,28	0,35
	99,45	99,96

Dasselbe Stück Knochen, nur in etwas anderen Theilen, gab sehr verschiedene Resultate, allerdings bei kranken, wie gesunden. Die Phosphorsäure beträgt nun bei beiden gleich viel, dagegen findet sich weniger Kalk in den kranken Knochen und mehr Kohlensäure, auch Chlor, Schwefelsäure, Talkerde, Kali, Natron, jedoch sind die Unterschiede bei letzteren füglich so gering, dass man für jetzt kein grösseres Gewicht darauf legen kann.

Unterarm: Die ersten Untersuchungen ergaben bei dem trockenen Knochen mehr phosphorsauren Kalk, während der berechnete kohlensaure Kalk gleichviel und verhältnissmässig eine grosse Menge betrug. Die neu dargestellte Asche ergab folgende Bestandtheile:

	gesund	krank
Kalk	51,97	52,00
Talkerde	0,70	0,36
Kali	0,30	0,35
Natron	2,05	2,15
Phosphorsäure	40,39	38,85
Kohlensäure	3,36	4,20
Chlor	0,14	0,28
Schwefelsäure	0,06	0,11
	98,97	98,25

Der bei derartigen Untersuchungen nicht auffällige Verlust beruht auf dem Gehalte der Asche an etwas Kohle.

Es bestätigt sich hier das zuerst auch von Höhn bei Beckenknochen erhaltene Resultat gleicher Mengen Kalk und circa $1^1/_2$ p. c. weniger Phosphorsäure in den kranken Knochen. Kohlensäure, Chlor, Schwefelsäure sind auch hier bei den kranken Knochen mehr vorhanden. Auffällig ist die allerdings schon mehrfach beobachtete grössere Menge der Alkalien, speciell des Natrons, bei beiden Knochen.

Die vorliegenden Untersuchungen fordern zu mehrfachen Betrachtungen auf: Zunächst muss augenscheinlich bei Prüfung derartiger Knochen auf den *Fettgehalt* derselben die genaueste Rücksicht genommen werden, da nicht allein nach den hier erhaltenen Resultaten, sondern auch nach denjenigen von Hellriegel die Knochen der an Knochenbrüchigkeit leidenden Rinder weit reicher an Fett, und zwar leichter flüssigem, sind, als gesunde Knochen.

		gesunden	kranken Knochen:	
Hellriegel fand an Fett in		8,2	49,5	p. c.
Reichardt	„ „	11,7—22,0	14—34,5	„

Abgesehen vom Fett schwindet, wie oft erwiesen, die *anorganische Substanz* und steigt dadurch relativ die *organische.*

Keuscher fand an organische Substanz:

normal	39,8—42,6
knochenbrüchig	67,5—73,9.

Die hier gegebene Untersuchung ergab:

in fetthaltenden Knochen		in fettfreien Knochen	
normal	45,5—51,9	normal	33,9—40,7
knochenbrüchig	54,0—60,0	knochenbrüchig	36,7—46,6

Jedenfalls wird dieses Verhältniss sowohl bei gesunden, wie namentlich bei kranken Knochen in verschiedenen Stadien der Entwickelung der Krankheit äusserst wechselnd sein. Die Steigerung des Fettes könnte auch als eine Substitution der anorganischen Substanz aufgefasst werden, oder als fettige Degeneration etc. Das *specifische Gewicht* der kranken Knochen wird durch den Verlust an anorganischer Substanz, Aufnahme von Fett, leichter, und ist dieser Unterschied bei grösseren Stücken sofort beim Heben zu bemerken.

Wird die Asche der Knochen, wie gewöhnlich, nur in phosphorsaure Salze (phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Talkerde) und kohlensauren Kalk zerlegt, so kann folgender Vergleich geboten werden:

	Hellriegel.				Reichardt			
	Beckenkn.		Beckenkn.		Unterarm		Rippe	
	gesund	krank	gesund	krank	gesund	krank	gesund	krank
Fett	8,2	49,5	22,07	29,98	18,38	34,48	11,72	13,89
Leimgebende Substanz	33,5	26,8	29,85	29,68	27,17	24,02	35,94	40,13
Phosphorsaure Salze	48,6	20,2	40,27	33,93	45,48	33,49	46,27	40,41
Kohlensaurer Kalk	7,9	3,4	7,21	5,49	6,76	6,21	4,76	4,36
Andere Mineralsubst.	1,8	0,1	0,60	0,92	2,21	1,80	1,31	1,21

Der von Hellriegel untersuchte Fall betrifft augenscheinlich eine schon weiter vorgeschrittene Krankheit, als die vom Vf. gebotenen Untersuchungen; die Abnahme der Aschenbestandtheile ist durchgängig constatirt, ebenso die Steigerung des Fettes; die leimgebende Substanz scheint mehr relativ beeinflusst zu werden.

Für Fälle, wo das Fett schon theilweise entfernt ist und nicht mehr in Rechnung oder Vergleich gestellt werden kann, ist die Betrachtung nach Abzug desselben von Werth. Die Knochen enthalten fettfrei:

	Hellriegel.				Reichardt.			
	Beckenkn.		Beckenkn.		Unterarm		Rippe	
	gesund	krank	gesund	krank	gesund	krank	gesund	krank
Leimgebende Substanz	36,49	53,07	38,31	42,39	33,29	36,67	40,71	46,60
Phosphorsaure Salze	52,93	40,00	51,68	48,46	55,72	51,11	52,41	46,93
Kohlensauren Kalk	8,61	6,73	9,24	7,84	8,28	9,47	5,39	5,06
Andere Mineralsubst.	1,97	0,20	0,77	1,31	2,71	2,75	1,49	1,41

Die anorganische Substanz allein besteht nach den gleichen Zahlen in 100 Th.:

	Hellriegel.				Reichardt.			
	Beckenkn.		Beckenkn.		Unterarm		Rippe	
	gesund	krank	gesund	krank	gesund	krank	gesund	krank
Phosphorsaure Salze	83,34	85,23	83,76	84,11	83,52	80,69	88,41	87,88
Kohlensaurer Kalk	13,56	14,34	14,99	13,60	12,42	14,95	9,09	9,49
Andere Mineralsubst.	3,10	0,43	1,25	2,29	4,06	4,36	2,50	2,63

Diese letzte Zusammenstellung beweist deutlich, dass die Differenzen der gesunden und kranken Knochen in dem Verhältniss von anorganischer Substanz zur organischen liegen, nicht in der ersteren selbst. Es könnte demnach weniger von einem Schwinden der Phosphorsäure oder des phosphorsauren Kalkes gesprochen werden, sondern von den Aschenbestandtheilen überhaupt, wodurch relativ die Menge der leimgebenden Substanz steigen muss und für den Verlust Fette eintreten oder noch reichlicher die Höhlungen der Knochen erfüllen. Bei beiden Untersuchungen des Beckenknochens enthält der kranke Knochen etwas mehr an phosphorsauren Salzen (Kalk und Talkerde), bei Unterarm und Rippe umgekehrt; bei ersterem haben allerdings die ziemlich bedeutend vorhandenen Alkalisalze Einfluss, welche, wie die folgenden Berechnungen zeigen werden, theilweise als phosphorsaure Verbindungen

angenommen wurden, jedoch nicht unter der Gesammtrubrik „phosphorsaure Salze" inbegriffen sind.

Vergleicht man die Analysen der gesunden Knochen für sich, so ergiebt dies schon eine sehr veränderliche Mischung, so dass selbst gleiches Material von ein und demselben Thiere die grössten Variationen zeigen kann. Die Asche der gesunden Knochen besteht aus:

	Hellriegel.		Reichardt.	
	Beckenkn.	Beckenkn.	Unterarm	Rippe
Phosphorsauren Salzen	83,34	83,76	83,52	88,41
Kohlensaurem Kalk	13,56	14,99	12,42	9,09
Anderen Mineralsalzen	3,10	1,25	4,06	2,50

Leimgebende Substanz und Fett sind ebenso verschieden.

	Gesunde Knochen:			
Leimgebende Substanz	33,5	29,85	27,17	35,94
Fett	8,2	22,07	18,38	11,72

Die in den gegebenen Zusammenstellungen aufgeführten anorganischeu Substanzen (phosphorsaure Salze, kohlensaurer Kalk und andere Mineralsalze) sind der unten folgenden Berechnung der Salze entnommen.

Die einzelnen Resultate der Analysen verglichen, wurden ebenso verschiedene Mengenverhältnisse constatirt. Bei der *Rippe* fand Dreikorn an phosphorsauren Salzen: gesund = 88,48 p. c., krank 87,88, die spätere mehrfach controllirte Bestimmung der Phosphorsäure durch Höhn ergab gesund = 41,2, krank = 38,62 p. c. Bei *Beckenknochen* wurden gesund 39,87, krank 38,19 p. c. Phosphorsäure erhalten; die später folgende Analyse einer neu dargestellten Asche ergab 39,96 p. c. im gesunden und genau ebenso viel = 39,90 p. c. im kranken Knochen. Die Kalkbestimmung ergab zuerst im gesunden wie kranken Materiale 51,84 p. c., die zweite Darstellung jedoch gesund 54,36, krank 53,08 p. c. Beim *Unterarm* wurden fast gleiche Mengen an Kalk erhalten, gesund = 51,97, krank = 52,00 p. p. und au Phosphorsäure, gesund 40,39, krank 38,85 p. c.

Beide vollständigen Aschenanalysen gewinnen noch bei der üblichen Berechnung auf Salze an Deutlichkeit, namentlich weil die Ermittelung der Kohlensäure bei frisch dargestellter Asche durchgängig zu niedrig ausfällt wegen entstandenen freien Kalkes.

Auf 100 Theile Asche berechnet, enthalten:

	Beckenknochen		Unterarm	
	gesund	krank	gesund	krank
Chlornatrium	0,272	0,899	0,229	0,378
Chlorkalium	—	0,108	—	—
Schwefelsaures Natron	0,220	—	0,106	0,195
Schwefelsaures Kali	0,261	0,743	—	—
Phosphorsaures Natron ($3\,NaO, PO_5$)	—	—	3,278	3,203
Phosphorsaures Kali ($3\,KO, PO_5$)	0,525	0,540	0,446	0,524
Phosphorsaure Talkerde	2,079	2,602	1,502	0,776
Phosphorsauren Kalk ($3\,CaO, PO_5$)	81,682	81,507	82,020	79,912
Kohlensauren Kalk	14,991	13,601	12,419	14,952
	100,000	100,000	100,000	100,000

Die einzelnen Aschenbestandtheile der hier auf Salze berechneten Resultate der Untersuchungen ergeben im Vergleiche:

100 Theile der Asche enthalten:

	Beckenknochen		Unterarm	
	gesund	krank	gesund	krank
Kalk	54,36	53,09	51,97	52,00
Talkerde	0,99	1,23	0,70	0,36

	Beckenknochen gesund	Beckenknochen krank	Unterarm gesund	Unterarm krank
Kali	0,49	0,85	0,30	0,35
Natron	0,28	0,49	2,05	2,15
Phosphorsäure	39,96	39,90	40,39	38,85
Kohlensäure	2,92	3,40	3,36	4,20
Chlor	0,17	0,65	0,14	0,23
Schwefelsäure	0,28	0,35	0,06	0,11
	99,45	99,96	98,97	88,25

Phosphorsäure und meistens auch Kalk sind dabei stets nach mehrfachen Controllversuchen bestimmt, die Kohlensäure beträgt für die Berechnung der Salze zu wenig wegen der schon oben angedeuteten Bildung von Kalk bei dem Veraschen.

Auf die gesammte Knochensubstanz bezogen, ergiebt dies:

	Beckenknochen gesund	Beckenknochen krank	Unterarm gesund	Unterarm krank
Kalk	26,28	21,33	28,59	21,96
Talkerde	0,48	0,60	0,39	0,15
Kali	0,24	0,34	0,16	0,15
Natron	0,13	0.20	1,13	0,91
Phosphorsäure	19,32	16,10	22,22	16,41
Kohlensäure	1,41	1,37	1,85	1,77
Chlor	0,08	0,26	0,08	0,10
Schwefelsäure	0,14	0,14	0,03	0,05
Fett	22,07	28,98	18,38	34,48
Leimgebende Substanz	29,85	29,68	27,17	24,02
	100,000	100,000	100,000	100,000

Beide Zusammenstellungen der anorganischen Bestandtheile für sich und vereint mit den organischen lassen den Einfluss der letzteren schärfer erkennen. Der mehrfach nachgewiesene Wechsel von Kalk und Phosphorsäure berechtigen uns zu dem schon oben angedeuteten allgemeinen Ausdrucke des Schwindens der Aschenbestandtheile überhaupt. Wodurch?

Es ist beobachtet worden (Gorud-Besanez, physiolog. Chemie. II. Aufl. 1867. S. 580—81.), dass die Flüssigkeit in den Knochen bei Knochenbrüchigkeit deutlich sauer reagire; C. Schmidt hat in einem Falle eine bedeutende Menge freier Milchsäure nachgewiesen. Die lösende Wirkung der letzteren auf die vorhandenen anorganischen Bestandtheile ist eine bekannte Thatsache. Aber wodurch ist diese abnorme Anhäufung oder Entstehung der Milchsäure oder der Säuren hervorgerufen? Immerhin dürften Fingerzeige gegeben sein, welche dem denkenden Arzte nicht unwillkommen sein können. (*Annal d. Landw. X, 349.*)

Ueber einige Bestandtheile der Früchte von Cerasus acida Borckh,

von

Dr. Friedrich Rochleder.

Der frisch gepresste Saft von Weichseln wurde mit dem anderthalbfachen Volum Weingeist (90 p. c. Alkoholgehalt) vermischt, filtrirt und das Filtrat mit Bleizuckerlösung versetzt. Die käsigen Flocken, welche sich ausscheiden, vermindern, mit Wasser zusammengebracht, ihr Volum bedeutend und verwandeln sich in ein Haufwerk von Krystallen. Dieser krystallinische Niederschlag, in Wasser vertheilt, und mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt Schwefelblei u. eine sauer schmeckende, farblose Flüssigkeit, welche beim Verdunsten im Wasserbade einen syrupdicken Rückstand lässt, der über Schwefelsäure unter einer Glocke bald zu Krystallen erstarrt. Diese lösen sich in etwas Alkohol und Wasser enthaltendem Aether unter Zurücklassen von sehr wenig

Substanz auf. Die ätherische Lösung, im Wasserbade der Destillation unterworfen, hinterlässt einen farblosen, stark sauer schmeckenden, syrupdicken Rückstand, der im Vacuum über Schwefelsäure bald zu einer Krystallmasse erstarrt. Alle Eigenschaften sprechen dafür, dass diese Säure *Aepfelsäure* sei (gef. 35,74 Є, 4,61 H; ber. 35,82 Є, 4,48 H).

In der Rinde und namentlich in bedeutender Menge in den Blättern des Weichselbaumes findet sich *Citronsäure*, aus welcher die Aepfelsäure der Früchte entstanden sein muss. Zwischen beiden Säuren lässt sich ein einfacher Zusammenhang denken.

$$\underbrace{Є_6H_8Θ_7}_{\text{Citronsäure}} + ΘH_2 = \underbrace{Є_4H_6Θ_5}_{\text{Aepfelsäure}} + \underbrace{Є_2H_4Θ_3}_{\text{Oxyessigsäure.}}$$

Vf. hat einige Versuche über die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Aepfelsäure angestellt und wird später darüber berichten. Vorausgesetzt, dass Citronsäure in Aepfelsäure und Oxyessigsäure zerfallen kann, würde die letztere im Stoffwechsel wohl bald zu Essigsäure werden; wir finden ein Essigsäurederivat in den Weichseln neben der Aepfelsäure. Diese Acetylverbindung ist der rothe Farbstoff der Weichseln.

Der mit Alkohol gemischte, durch Bleizuckerlösung gefällte Saft giebt mit Bleiessig einen blauen Niederschlag. Die zuerst fallende Menge wird beseitigt. Die später fallenden Mengen werden abfiltrirt. In dem nunmehr blauen Filtrate bringt Ammoniak Anfangs eine blaue, dann grünlich blaue Fällung, später blass grünliche, zuletzt fast weisse Niederschläge hervor. Die grünlich blauen werden durch Zusatz von wenig Essigsäure rein blau. Die blauen Niederschläge sind Bleiverbindungen des rothen Farbstoffes. Sie lösen sich mit blutrother Farbe in Essigsäure haltendem Wasser auf. Mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure behandelt, geben sie schwefelsaures Blei und eine prachtvoll rothe Flüssigkeit, welche erhitzt ein schön rothes Pulver ausscheidet. Wird die etwas Schwefelsäure enthaltende, vom schwefelsauren Blei abfiltrirte rothe Lösung mit einer hinreichenden Menge der blauen Bleiverbindung gemischt, damit einige Stunden in Berührung gelassen und hierauf filtrirt, so erhält man eine violette Flüssigkeit, die Auflösung des neutralen Bleisalzes des rothen Farbstoffes. Beim Verdunsten dieser Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure bleibt ein fast schwarzer Rückstand, der sich zu einem violetten Pulver zerreiben lässt, welches in Wasser sich mit violetter Farbe löst. Aus dieser Lösung fällt Alkohol die Verbindung in violetten Flocken aus (gef. 44,46 Є, 5,01 H, 10,31 Pb; ber. 44,56 Є, 4,92 H, 10,38 Pb). Für die bleifreie Substanz giebt dieses Salz die Formel: $Є_{37}H_{50}Θ_{25}$. Dieser rothe Farbstoff spaltet sich durch die Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure in ein Kohlehydrat und ein zweites Product, welches eine rothe Farbe besitzt und die grösste Aehnlichkeit mit dem rothen Spaltungsproducte des Kastaniengerbstoffes zeigt.

Eine Quantität des oben erwähnten blauen Bleisalzes wurde mit verdünnter, überschüssiger Schwefelsäure behandelt, die hochrothe Flüssigkeit von dem schwefelsauren Blei abfiltrirt und über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht. Nach vierzehntägigem Verweilen wurde die rückständige, dicke, in Fäden ziehbare Masse mit Wasser behandelt. Es blieb ein rother in Wasser unlöslicher Rückstand, der von der noch rothen, sauren Flüssigkeit durch Filtration getrennt wurde. Mit Wasser gewaschen, zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, dann bei 117° im Kohlensäurestrome getrocknet, gab dieses rothe Spaltungsproduct bei der Analyse 60,96 Є, 4,38 H; die Formel $Є_{26}H_{22}Θ_{11}$ verlangt 61,18 Є, 4,31 H. —

Eine andere Quantität des blauen Bleisalzes wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die rothe Flüssigkeit vom schwefelsauren Blei abfiltrirt und nach Zusatz von etwas Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, während zur Abhaltung des Sauerstoffes ein Strom von Kohlensäure durch die kochende Flüssigkeit geleitet wurde. Es setzte sich alsbald ein rothes Pulver ab, dessen Menge beim Erkalten der Flüssigkeit zunahm. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, hierauf zuerst im Exsiccator über Schwefelsäure, dann bei 110° in einem Strome von Kohlensäure getrocknet. Die Analyse gab 62,05 Є, 4,31 H; die Formel $Є_{52}H_{42}Θ_{21}$ verlangt 62,05 Є, 4,19 H.

Ein anderes Quantum der blauen Bleiverbindung des rothen Farbstoffes wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerrieben, die breiförmige Masse auf ein Filter zum Abtropfen gebracht und der Filterinhalt mit Alkohol ausgewaschen. Die schön kirschrothe, alkoholische Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt und längere Zeit zum Sieden erhitzt. Es bildete sich eine gelatinöse, schön rothe Masse, welche abfiltrirt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und bei 118° im Kohlensäurestrome getrocknet, zur Analyse verwendet wurde. Zerrieben iss dieser Körper ein blutrothes Pulver. Gef. 62,33 Є, 4,74 H; ber. für $Є_{28}H_{26}Θ_{11}$ 62,45 Є, 4,83 H.

$$Є_{28}H_{26}Θ_{11} = Є_{26}H_{22}Θ_{11} + Є_2H_6Θ - ΘH_2.$$

Das rothe Spaltungsproduct des Weichselfarbstoffes wurde mit dem dreifachen Gewichte Aetzkali geschmolzen, die Schmelze in schwefelsäurehaltendem Wasser gelöst und die Lösung der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt neben Spuren von Ameisensäure eine ansehnliche Menge von Essigsäure. Der Destillations-

rückstand wurde von einigen dunklen Harzklümpchen durch Filtriren getrennt und mit Aether geschüttelt, darauf der Aetherauszug der Destillation im Wasserbade unterworfen, und der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt. Die von dem Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt. Diese Fällung wurde mit dem früher erhaltenen Bleisalze vereinigt. Die von dem Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthielt kein Phloroglucin oder Isophloroglucin, sondern nur Spuren von Aescylsäure (Protocatechusäure), welche aus dem Bleisalze leicht rein dargestellt werden konnte.

Das rothe Spaltungsproduct des Weichselroths zerfällt also durch Aetzkali in *Essigsäure* und *Aescylsäure*. Es entsteht, wie schon weiter oben angedeutet wurde, neben einem Kohlehydrate. Man kann sich von der Bildung desselben leicht überzeugen. Wird nämlich die mit Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung des rothen Farbstoffes längere Zeit im Sieden erhalten, während ein Strom von Kohlensäure hindurchstreicht, dann zum Erkalten gestellt und 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen gelassen, darauf von dem Ausgeschiedenen abfiltrirt und mit kohlensaurem Baryt versetzt, und das vom schwefelsauren Baryt getrennte Filtrat über Schwefelsäure in der Leere verdunstet, so bleibt ein Rückstand, aus welchem durch Zusatz von Alkohol ein Niederschlag von Zuckerbaryt fällt, der sich in Wasser löst und durch Verdunsten dieser Lösung im Vacuum als weisse, amorphe, spröde Masse zurückbleibt. Weder die Barytverbindung noch der Zucker konnten krystallisirt erhalten werden. Er reducirt Fehling'sche Flüssigkeit so leicht wie Traubenzucker.

Obige Daten sprechen dafür, dass der rothe Farbstoff der Weichseln, $= C_{37}H_{50}O_{25}$, anzusehen ist als eine Verbindung von $C_{13}H_{12}O_6 + 2(C_{12}H_{22}O_{11}) - 3\,OH_2$. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure sollte demnach $C_{13}H_{12}O_6$ und $2(C_{12}H_{22}O_{11}$, gebildet werden. Aber das Kohlehydrat $C_{12}H_{22}O_{11}$ zerfällt unter Aufnahme von OH_2 in $2(C_6H_{12}O_6)$, und aus $2(C_{13}H_{12}O_6)$ entsteht unter Austritt von OH_2 die Verbindung $C_{26}H_{22}O_{11}$.

Der Bestandtheil $C_{13}H_{12}O_6$ ist seiner Zersetzung in Essigsäure und Aescylsäure durch Alkali zufolge ein *dreifach acetylirtes Aescylsäurealdehyd*, und seine Zusammensetzung durch die Formel: $C_6\begin{cases}COH\\(OH)_2\\(C_2H_3O)_3\end{cases}$ ausgedrückt.

In allen Eigenschaften sowie in der Zusammensetzung herrscht eine ausserordentliche Aehnlichkeit zwischen den rothen Körpern, welche aus dem Farbstoffe der Weichseln einerseits und dem Gerbstoffe der Rosskastanien andererseits durch Einwirkung von Mineralsäuren in der Wärme entstehen. Beide sind Derivate des Aescylaldehydes, der rothe Körper aus Kastaniengerbstoff ist die Phloroglucinverbindung dieses Aldehyds; der hier in Rede stehende Körper enthält um $C_6H_6O_3$ mehr als das Aldehyd der Aescylsäure, als ob Phloroglucin zu seinen Elementen hinzugetreten wäre, was jedoch nicht der Fall ist, da aus dem Vorhergesagten sich ergiebt, dass 3H durch $3(C_2H_3O)$ ersetzt sind.

Aus den angegebenen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dass der rothe Farbstoff der Weichseln als Derivat des Aescylsäurealdehydes ein Product der Umwandlung des Gerbstoffes ist, der sich in den unreifen Früchten findet und den zusammenziehenden Geschmack derselben verursacht. Das Chlorophyll hat keinen Antheil an der Bildung des rothen Farbstoffes. Die Annahme besonderer Chromogene in den unreifen Früchten ist überflüssig. Wie bei den Weichseln wird es sich bei anderen Früchten finden. Der rothe Farbstoff der Weichsel scheint in vielen anderen Früchten vorzukommen; der Farbstoff der Früchte von *Sambucus nigra* scheint damit identisch zu sein. (*Wien. Sitzungsber. LXI. 19.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No 50. **Chemisches Central-Blatt.** 14. December 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgang ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

H. Carmichael beschreibt ein neues Verfahren, *Niederschläge für die quantitative Analyse abzufiltriren und auszuwaschen.* Das Verfahren beruht darauf, dass man die Flüssigkeit durch ein mit einer Papierscheibe bedecktes Sieb absaugt. Die Vorzüge desselben bestehen darin, dass man durch die Filterasche keinen Fehler einführt (das Filterscheibchen hat einen Durchmesser von 2,5—3,5 Cmtr.), sehr rasch und mindestens ebenso sicher filtriren kann, als mit der Bunsen'schen Pumpe, und mit ein paar Mgrm. Substanz für die Analyse ausreicht. Der wesentliche Theil des Apparates ist das Filtrirsieb. An ein Glasrohr von 2 Mmtr. Weite bläst man eine dicke Kugel, plattet sie unten ab, sticht in den Boden ungefähr 50 Löcher von höchstens 0,7 Mmtr. Durchmesser u. schleift das Sieb glatt. Der Durchmesser desselben beträgt 2,5—3,5 Ctmtr., der von Löchern freie Rand soll 2 bis 3 Mmtr. breit sein. Das Glasrohr wird dann zweimal rechtwinklig gebogen und luftdicht mit einem Gefässe (Becherglas) in Verbindung gebracht, so aber, dass man die Luft aus demselben aussaugen kann. Beim Gebrauche saugt man zunächst Wasser durch das Sieb, drückt ein Scheibchen Filtrirpapier gegen dasselbe, taucht das so hergerichtete Sieb in die Flüssigkeit, welche abfiltrirt werden soll, saugt diese ab, wäscht den Niederschlag noch etwas aus, spült ihn dann in einen gewogenen Tiegel und wäscht hier vollständig aus. Ist dies erreicht, so lässt man eine Zeit lang Luft durch den Niederschlag streichen, nimmt das Filtrirrohr weg, wobei in der Regel das Scheibchen auf dem Niederschlage haften bleibt, wischt den Rand des Siebes mit einem Stückchen Papier rein ab und legt dieses mit in den Tiegel. Der Tiegel wird nun erst bei 105° getrocknet, dann mit abgenommenem Deckel erhitzt, bis das Filter verbrannt ist, und verdeckt geglüht. Vf. führt mehrere für die Genauigkeit der Methode sprechende Analysen an. — Um die Temperatur zum Trocknen der Filter genau auf 105° halten zu können, hat Vf. einen neuen *Gasregulator* construirt. Ein 40 Ctmtr. langes, 0,6 Ctmtr. weites, an dem einen Ende geschlossenes Glasrohr wird zunächst zweimal rechtwinklig gebogen, so dass die drei Schenkel in eine Ebene zu liegen kommen, dann noch einmal rechtwinklig zu dieser Ebene. Die letztere Biegung durchsetzt die obere Wand des Luftbades, während die in einer Ebene liegenden Biegungen unter den im Luftbade selbst befindlichen Boden zu stehen kommen. Mit der Wand des Bades darf das Rohr nicht in Berührung kommen. An den aus dem Luftbade hervorstehenden Schenkel schmilzt man seitlich ein aufrechtstehendes, sich gabelförmig verzweigendes Rohr an. Der Apparat wird nicht ganz mit Quecksilber gefüllt. In den einen Zweig des Gabelrohres leitet man das Gas und durch den anderen heraus zur Lampe. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, so schiebt man einen Kautschuckpfropfen, der an einem Glasstabe befestigt, im Hauptrohre auf dem Quecksilber aufsitzt, so tief hinein, dass das Quecksilber im Gabelrohre bis an die möglichst scharfe Gabelung beinahe anstösst. Bei einem plötzlichen Steigen des Quecksilbers könnte das Gas abgesperrt werden und die

Lampe verlöschen; um dies zu vermeiden, bohrt man mit heissem Platindraht in jeden Schenkel des Gabelrohres ein Loch, der Art, dass sich beim Herausziehen des Drahtes aus dem weichen Glase ein kleiner Ansatz bildet; diese werden durch einen Gummischlauch verbunden und so eine fortwährende Circulation von Gas unterhalten. Das Bad bleibt selbst im Luftzuge und unter verändertem Gasdrucke bis auf einen Bruchtheil eines Grades constant. *(Ztschr. Ch.* [2] *VI. 481.)*

Berthelot, Verhalten des Chlorkohlenoxydes zu Kohlenwasserstoffen. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 216; C.-Bl. 1870. 146*. 216.)* — **Berthelot**, Verhalten des Chlorkohlenoxydes zu Benzin. *(Ann. 223; C.-Bl. 355.)* — **P. de Clermont** und **Fontaine**, Einwirkung des Chlorkohlenoxydes auf den Oktylwasserstoff. *(Ann. 226; C.-Bl. 450.)* — **Berthelot**, Zur Kenntniss des Chlorkohlenoxydes. *(Ann. 228; C.-Bl. 145.)* — **Berthelot**, Analyse von Gasgemischen, welche Chlorkohlenoxyd enthalten. *(Ann. 229; C.-Bl. 146.)* **Fontaine**, Darstellung des Dibromäthylens. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 260; C.-Bl. 1870. 433.)* — **A. Gautier**, Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Jodoform. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 262; C.-Bl. 1870. 354.)* — **L. Berlandt** bestreitet, dass die von Streit und Franz (C.-Bl. 1870. 82) gemachte Wahrnehmung von der *Entzündung und Schwärzung des Alkohols durch Chlor im Sonnenlichte* eine Lichtwirkung sei; die Erscheinung trat nicht ein, als Alkohol im Sonnenlichte mit Chlor behandelt wurde, dagegen im Dunkeln, als bedeutend mehr Chlor eingeleitet wurde. Vf. nimmt an, dass sich der aus dem Alkohol gebildete Kohlenwasserstoff bei höherer Temperatur mit dem Chlor zu Salzsäure und Kohle zersetzt und diese Reaction mit einer solchen Wärmeentwickelung verbunden sei, dass Entzündung eintrete. *(Arch. Pharm.* [2] *CXLIV. 112.)* — **B. Tollens**, **R. Weber** und **Th. Kempf**, Ueber den Ameisensäure-Allyläther. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 129; C.-Bl. 1870. 4 u. 7.)* — **B. Tollens**, Der Haloidäther des Allylalkohols. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 151; Central-Blatt 1870. 6 und 9; vergl. C.-Bl. 547.)* — **B. Tollens** und **A. Henninger**, *Darstellung des Allylalkohols.* *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 134; C.-Bl. 1870. 4.)* — **B. Tollens** liefert hierzu Nachträge. Weil das angegebene Verfahren nicht in allen Händen gute Resultate ergeben hat, ist es vom Vf. einer erneuten Prüfung unterzogen worden. Im Allgemeinen stehen die Ausbeute an Allylalkohol und die Menge des gebildeten Kohlenoxydes in umgekehrtem Verhältnisse zu einander. Schon geringe Mengen nicht an starke Säuren gebundenen Alkalis bewirken die Zersetzung der Ameisensäure und verhindern so die Bildung des Monoformins, aus welchem der Allylalkohol hervorgeht. Oxalsäure enthält meist solches Alkali; mit der Reinheit der Oxalsäure nimmt die Ausbeute an Allylalkohol zu und wird mit völlig reiner Oxalsäure auf 20—25 p. c. zu bringen sein. Da nun im Handel wohl reines Glycerin, aber keine reine Oxalsäure zu haben ist, letztere sich im Grossen auch nur schwer rein darstellen lässt, so muss man die Wirkung jener Alkalisalze durch Zusätze unschädlich machen. Eine geringe Menge Schwefelsäure ist der Ausbeute förderlich, eine grössere hindert dagegen unter Acroleïnbildung und Verharzung. Geringe Mengen Salzsäure wirken günstig, ohne dass ein Ueberschuss über die zur Sättigung des Alkalis nöthige Menge sehr schädlich ist. Chlorcalcium hat wenig Einfluss, schwefelsaurer Kalk noch weniger; etwas besser wirkt Chlormagnesium (in Folge der Dissociation), besonders günstig aber Ammoniaksalze, vor allem Salmiak. Zu grosse Mengen Salzsäure oder Salmiak bewirken, dass sich das Glycerin färbt, sich verdickt und für die wiederholte Benutzung zu früh unbrauchbar wird; eine weitere Verringerung entsteht durch vermehrte Bildung von Monoallylin. Man verwendet am besten weisse, gut krystallisirte Oxalsäure, welcher man 0,5 p. c. Kochsalz und 0,25—0,5 p. c. Salmiak zusetzt; reagirt die nach dem Erhitzen auf 260° bleibende Flüssigkeit alkalisch, so ist zu wenig, bräunt sich das Glycerin stark beim Erhitzen, so ist zu viel Salmiak vorhanden. Ein Zeichen, dass die Reaction in gutem Gange ist, sind im Halse der Retorte auftretende ölige Streifen und der charakteristische Geruch; treten diese Erscheinungen bei 215—220° nicht ein, so wirft man noch eine kleine Menge Salmiak in die Mischung, worauf sie sich sogleich einstellen. *(Ann. 142; C.-Bl. 1870. 388.)* — **B. Tollens** beschreibt weiter das *Monoallylin* (C.-Bl. 1870. 388), das bei der Destillation von Glycerin, Oxalsäure und Salzsäure oberhalb 260° entstand, nicht bei der Destillation von Glycerin mit reiner Oxalsäure. Beim Rectificiren des rohen Destillates blieb eine dickliche Flüssigkeit im Kolben, die bei weiterer Destillation verdünnte Ameisensäure gab; darauf stieg das Thermometer allmälig bis 210°, bei 245° ging ziemlich viel Flüssigkeit über, bis bei 280° der Siedepunkt des Glycerins erreicht war. Bei der Rectification des unterhalb 260° erhaltenen Destillates konnten keine constanten Siedepunkte erhalten werden, es bildete sich stets Allylalkohol und Zersetzungsproducte blieben zurück. Das Product wurde daher wiederholt in 2 Vol. Wasser gelöst u. mit Pottasche unter gelindem Erwärmen abgeschieden (Glycerin bleibt in Lösung), nochmals destillirt, wobei wieder Allylalkohol auftrat, und im Wasserbade, später im Vacuum getrocknet (gef. 53,83—54,48 p. c. Є, 8,40—8,89 H; ber. nach $Є_6H_{12}Ө_3$ 54,55 Є und 9,09 H). Das Monoallylin bildet eine dicke, etwas gelbliche Flüssigkeit von 1,1160 Dichte bei 0° und 1,1013 bei 25°, siedet gegen 240°, löst sich in einer nicht zu kleinen Menge Aether, leicht in 2—3 Vol. Wasser, schmeckt brennend gewürzhaft. Es addirt noch 2 At. Br und bildet so

eine dicke, nicht erstarrende Flüssigkeit. *(Ann. 149.)* — **B. Tollens** hat sich überzeugt, dass der Allylalkohol weder beim Behandeln mit Zink und Säuren (Salzs., Schwefels.) noch mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung Wasserstoff aufnimmt; es entstand weder normaler Propylalkohol noch Isopropylalkohol, sondern der Allylalkohol blieb unverändert. *(Ann. 159; vergl. C.-Bl. 1870. 5. und ferner 658.)* — Von den *Verbindungen des Allylalkohols mit Brom und mit Chlor*, welche **B. Tollens** dargestellt hat, ist das Allylalkoholchlorür schon (C.-Bl. 1870. 5) beschrieben worden. Dichte bei 0° 1,3799, bei 11,5° 1,3681. Gef. 27,97 p. c. C und 4,69 H, 27,23 C und 4,63 H, 54,28 Cl; ber. nach $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ 27,91 p. c. C, 4,65 H, 55,04 Cl; das Chlorür schmeckt brennend gewürzhaft und riecht täuschend dem Dichlorhydrin ähnlich. Beim Behandeln mit Natriumamalgam schien es in Allylalkohol verwandelt zu werden. Das Allylalkoholbromür, $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$ (gef. 17,05 p. c. C, 2,81 H, 73,70 u. 73,08 Br; ber. 16,51 C, 2,75 H, 73,39 Br) durch Mischen des verdünnten Allylalkohols mit der erforderlichen Menge Brom erhalten, siedete unter 9 Mmtr. bei 119—125°. Durch Natriumamalgam wurde es, wie schon Morkownikoff fand, in Allylalkohol übergeführt. Dieser gab mit Phosphorbromür bei 70—71° siedendes Allylbromür (gef. 29,86 p. c. C u. 14,18 H; ber. 29,75 C u. 4,1 H), das sich mit Brom zu Allyltribromür (Siedep. 215—225°) verband. Andere Producte waren nicht entstanden (vergl. C.-Bl. 1870. 388). — Mit Phosphor und Brom gab Allylalkohol ein unter 124 Mmtr. bei 140—145° siedendes Product mit 12,56 p. c. C, 2,13 H und 77,04 Br, vielleicht ein durch Destillation nicht trennbares Gemisch von Allylalkoholbromür mit Allyltribromür. — T. liess ferner auf Allyltribromür Natrium (bei Gegenwart eines Tropfens Wasser) einwirken und erhielt eine schwere, bei 140—143° siedende Flüssigkeit, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$ (gef. 18,35 p. c. C, 2,08 H, 80,74 Br), die sich durch ihren Siedepunkt von dem Allylenbromür (127—132°), Epidibromhydrin (151—152°) und Dibrompropylen (120°) unterscheidet, mit denen sie isomer ist, aber mit dem Producte übereinstimmt, welches Fittig und Pfeffer (C.-Bl. 1865. 982) für ein Gemenge von Allylen- und Propylenbromür erklärten, womit Vf. jedoch nicht einverstanden ist. (Ann. 164.) — T. knüpft hieran Betrachtungen über die *Constitution des Allylalkohols und seiner Abkömmlinge.* Da sich das Acroleïn einerseits in Allylalkohol, andererseits in Allylsäure verwandeln lässt, so ist es als ein Aldehyd aufzufassen und kommen den drei Körpern folgende Formeln zu:

$\text{CH}_2{=}\text{CH}{-}\text{COH}$	$\text{CH}_2{=}\text{CH}{=}\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2{=}\text{CH}{-}\text{COOH}$
Acroleïn	Allylalkohol	Acrylsäure

Diese Formel erklärt, warum sich der Allylalkohol, obschon eine ungesättigte Verbindung, nicht mit Wasserstoff verbindet, wohl aber mit Brom unter Lösung der doppelten Bindung des Kohlenstoffes; Benzol zeigt ein ähnliches Verhalten. Im Gegensatze hierzu nimmt die Zimmtsäure sehr leicht Wasserstoff auf, so dass die betreffenden Gruppen des Allylalkohols und der Phenylacrylsäure eine verschiedene Lagerung haben müssen. Vf. hält die von Erlenmeyer vorgeschlagene Formel, $\text{C}_6\text{H}_5{-}\text{C}{-}\text{CH}_2{-}\text{COOH}$ (mit 2 freien Affinität) für die zutreffendste, die von Glaser aufgestellte, $\text{C}_6\text{H}_5{-}\text{CH}_2{-}\text{C}{-}\text{COOH}$, dagegen nicht für richtig, weil eine solche Säure als Zwischenstufe der Oxydation Alphatoluylsäure geben müsste, was die Zimmtsäure nicht thut, wohl aber die Atropasäure (Kraut). Zeigte die hydrogenisirte Atropasäure nicht leichte Verschiedenheiten von der Hydrozimmtsäure, so würde Vf. der Atropasäure die Glaser'sche Zimmtsäureformel ertheilen. *(Ann. 171.)* — **L. Henry**, Ueber die Einwirkung des Phosphorchlorids und Phosphorbromids auf verschiedene Aether. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 174; C.-Bl. 1870. 498.)* — **O. Popp** hat in den Knollen der Synanthereen neben Inulin constant ein neues Kohlehydrat, die *Synanthrose*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}+\text{H}_2\text{O}$, aufgefunden. Sie fand sich in allen untersuchten knollentragenden Compositen. Dargestellt wurde die Substanz aus den Knollen von *Dahlia variabilis*, ein geeignetes Material sind auch die von *Helianthus tuberosus*. Der ausgepresste Saft wurde mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, mit kohlens. Magnesia neutralisirt, zur Extractconsistenz gebracht und so lange mit kleinen Mengen Alkohol behandelt, bis alle Glykose ausgezogen war und sich die Substanz als optisch inactiv erwies. Um das noch beigemengte Inulin zu entfernen, wurde die Substanz in möglichst wenig warmem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und in ätherhaltigen absoluten Alkohol gegossen, wobei die S. als völlig weisse, voluminöse armorphe Masse fiel; diese wurde mit ätherhaltigem Alkohol gewaschen und im trocknen Vacuum getrocknet. Die S. ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an der Luft, löst sich leicht in verdünntem Alkohol und in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Sie reducirt alkalische Kupfertartratlösung nicht, erst bei lange anhaltendem Kochen tritt allmälig Reduction unter Zersetzung der Substanz ein. Sie ist optisch inactiv; nach der Inversion mit Säure, wobei sie in Dextrose und Levulose verwandelt wird, dreht sie genau doppelt so stark links, wie Invertzucker ($\alpha = -54{,}09°$). Hefe zerlegt sie ebenso und bewirkt dann Alkoholgährung. Aetzkali bräunt sie in der Kälte nicht. Conc. Schwefelsäure schwärzt sie schon in der Kälte, jedoch nicht so stark wie den Rohrzucker. Silbernitrat fällt die S. in der Kälte flockig weiss, beim Erhitzen findet Reduction statt. Salpetersaures Quecksilberoxydul, so-

wie Millon's Reagens werden schon in der Kälte sofort zu Quecksilber reducirt. Bleizucker und Bleiessig fällen nicht. Kalk- u. Barytwasser fällen nicht; auf Zusatz von Alkohol aber werden Verbindungen mit den Erdalkalien niedergeschlagen. Mit Chlornatrium und anderen Neutralsalzen verbindet sich die S. nicht. Die Existenz einer Synanthrose-Schwefelsäure ist zweifelhaft. Durch Chlor und unterchlorigsaure Salze wird die S. gebräunt. Bei der trocknen Destillation giebt die S. Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas, Essigsäure und Aceton. Die im Vacuum getrocknete Substanz hat die Formel $C_{12}H_{20}O_{11}$ (gef. 41,88—42,00 p. c. C und 6,56—6,65 H; ber. 42,10 C und 6,44 H). Sie hält aber hartnäckig 1 Mol. H_2O zurück, das ihr durch Trocknen im Vacuum nicht ohne Zersetzung entzogen werden kann. Eine ähnliche Verbindung scheint sie mit Alkohol zu bilden. Eine alkoholische Lösung der S. giebt mit Barytwasser einen voluminösen Niederschlag von $C_{12}H_{18}Ba_2O_{11}$ (gef. 30,13 p. c. C und 3,98 H, 29,88 C und 4,02 H, 29,02 und 28,60 Ba; ber. 30,32 C, 3,79 H, 28,84 Ba); der Niederschlag wird mit schwachem Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet, ist amorph, zersetzt sich an der Luft leicht unter Anziehung von Feuchtigkeit und Kohlensäure, löst sich schwer in Wasser, nicht in Alkohol, leicht in verdünnten Säuren, selbst Essigsäure. Alkoholischer Bleiessig fällt aus alkoholischer S.-Lösung die Bleiverbindung $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$ (gef. 18,99 p. c. C und 2,53 H, 19,05 C und 2,49 H, 55,13 u. 55,24 Pb; ber. 19,15 C, 2,39 H, 55,05 Pb). Sie ist amorph, bildet in Stücken eine glasartige opake Masse von sprödem muschligem Bruche und ist, vollkommen trocken, viel beständiger als die Barytverbindung. Sie löst sich leicht in Essigsäure, ebenso in Bleiessig. Kupferoxydlösung, sowie Sublimat fällen die S. aus wässriger Lösung nicht, salpeters. Quecksilberoxyd giebt einen voluminösen weissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen ohne Reduction käsig zusammenballt. Im Silberniederschlage wird das Oxyd beim Trocknen theilweise reducirt. Die S. verhindert die Fällung des Kupferoxydes, Eisenoxydes und Chromoxydes durch Alkalien und löst frisch gefälltes Eisenoxydhydrat; beim Eindampfen dieser Lösung entsteht Eisenoxydul unter Bildung von Glykose. Chromsäure oder Bleisuperoxyd bildet aus der S. Ameisensäure. Beim Erwärmen der S. mit verdünnter Salpetersäure entsteht Zuckersäure und Oxalsäure; Weinsäure konnte noch nicht sicher nachgewiesen werden. Trägt man S. in ein Gemenge von 1 Thl. conc. Schwefelsäure und 2—2,5 Thl. Vitriolöl vorsichtig ein, so fällt Nitrosynanthrose als harzartige Masse, die nach dem Waschen mit Wasser u. Trocknen über Schwefelsäure eine fast weisse spröde Masse bildet, die sich in Alkohol löst, in Wasser weniger als die S. selbst, und explosiv ist. Mit Essigsäure, Buttersäure, Weinsäure scheint sich die S. nicht direct zu verbinden; beim Erhitzen mit diesen Säuren im geschlossenen Rohre auf 100° entsteht Glykose. Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure führt die S. bei längerer Einwirkung in Glucinsäure über; später tritt Bräunung und Abscheidung huminartiger Substanz ein. Bei 140—145° bräunt sich die S. stark unter Gasentwickelung und zerfällt unter Bildung von etwas Caramel in Glykose und (gährungsunfähiges) Levulosan. Die S. schmeckt fade, durchaus nicht süss. Mit dem Reifen der Knollen nimmt ihr Gehalt an S. zu. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 181.)* — **O. Popp** hat ferner in den Knollen von *Helianthus tub.* und der Dahlien eine lösliche Modification des Inulins, das *Inuloïd*, $C_6H_{10}O_5 + H_2O$, nachgewiesen. Sie kommt in den Knollen vor der Reife derselben vor, wenn die Ablagerung des Inulins beginnt. Der mit überschüssigem Bleiessig versetzte Saft beginnt nach 6—12 Stunden einen voluminösen, scheinbar krystallinischen Niederschlag abzusetzen, der durch gelindes Abdampfen noch vermehrt wird. Derselbe wird mit Wasser, dann mit alkoholischem Wasser gewaschen und stellt getrocknet eine blendend weisse, amorphe, stärkeähnliche Masse dar, die sich in Wasser, namentlich warmem, beim Erwärmen ziemlich leicht löst, in Alkohol nicht. Vom Inulin unterscheidet sich diese Substanz nur durch ihre grössere Löslichkeit und ihre geringere Dichtigkeit. Sie dreht so stark, wie das Inulin (wasserfrei $\alpha = -34,5°$; nach der Inversion $-79°$); reducirt alkalische Kupfertartratlösung nicht. Bei längerem Kochen mit Wasser geht es ohne Kleisterbildung in eine in Wasser leicht lösliche gummöse Masse über; bei fortgesetztem Kochen wird Levulose gebildet; diese Umwandlung erfolgt bedeutend leichter bei Gegenwart von Säuren in zugeschmolzenen Röhren bei 110—120°. Kochen mit verdünnter Salpetersäure führt zur Bildung von Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit Inuloid, ohne Bildung von Levulose, zu Inuloidschwefelsäure. Bleizucker u. Bleiessig fällen das I. nicht. Ammoniakalische Kupfer- und Silberlösung werden beim Erwärmen zu Metall reducirt. Das Schweizer'sche Reagens löst das I. schon in der Kälte, besonders leicht beim Erwärmen, und das I. scheidet sich weder beim Stehen noch beim Kochen ab. Basisch-schwefelsaures Kupferoxyd löst das I., beim Stehen an der Luft setzt es sich wieder ab, beim Kochen fällt grünblaues Kupferoxyd-Inuloid, $C_6H_{10}O_5, CuO$, das bei fortgesetztem Kochen in I. und Kupferoxydanhydrid zerfällt. In Ammoniak, besonders in Aetzalkalien, löst sich das I. leicht, ebenso in Chlorzink. Jod- und Bromwasser bewirken keine Färbung. Barytwasser fällt das I. nicht; alkalische Lösungen beider geben aber eine Verbindung $C_6H_{10}O_5, BaO$ (nach mässigem Waschen mit Wasser u. Trocknen im Vacuum) gef. 22,75 p. c. C u. 3,26 H, 22,94 C u. 3,29 H, 49,08 und 48,83 BaO; ber. 22,86 C, 3,17 H und 48,57 BaO. Bei 105° verliert das Inuloid sein Hydratwasser (gef. 44,4—44,52 p. c. C u. 6,22—6,29 H; ber. 44,45 C u. 6,17 H)

Bei 120° bleibt es unverändert; bei 130—135° beginnt es zu schmelzen und wird in einen leicht löslichen Zustand übergeführt; bei weiterem Erhitzen auf 135° bräunt es sich unter Zersetzung. Von demselben lösen sich in 100 Thl. Wasser bei 18—20° 1,895, vom Inulin 0,985; auch im Schweizer'schen Reagens, in Chlorzink etc. löst es sich leichter als das Inulin. Vf. nimmt an, dass sich das Inuloid mit der Synanthrose in Verbindung befinde; dafür spricht ihm der Umstand, dass das Inuloid durch Bleioxyd abgeschieden wird (wahrscheinlich unter molecularer Condensation) und dass es sich aus dem Safte abscheidet, wenn die Synanthrose durch Gährung zerstört ist. Lässt man nämlich den Saft bei 10—12° stehen, so scheidet sich zuerst Inulin ab, dann beginnt nach 16—20 St. eine lebhafte Reaction, es fällt das Inuloid mit Farbstoff aus, der Saft reagirt nun stark sauer und enthält statt Synanthrose Dextrose und Levulose. Vf. nimmt an, dass diese Gährung durch das im Safte enthaltene Albumin veranlasst wird. Das Inulin stellt man am besten dar, wenn man den Saft der unreifen Knollen mit Bleiessig ausfällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, zur dünnen Extractconsistenz eindampft, den Rückstand mit Weingeist erschöpft, dann mit etwas Wasser und endlich mit alkoholhaltigem Wasser wäscht. *(a. a. O.)* — ***F. Beilstein** und **A. Kuhlberg**, Ueber die isomeren Toluidine. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 66)*; Einige Derivate des Aethylbenzols *(a. a. O. 206.)* — **R. Fittig** und **J. Kiesow**, Ueber das Aethylphenol. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 251; C.-Bl. 1870. 45.)* — **A. Wurtz**, Ueber das feste Kresol. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 258; C.-Bl. 1870. 371.)* — ***R. Fittig** und **Paul Bieber**, Untersuchungen über das Trimethylbenzol. Die Constitution der Xylylsäure und Paraxylsäure, und eine neue Modification des Dimethylbenzols. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 231.)* — **R. Fittig** und **F. Kiesow**, Synthese der Hydrozimmtsäure. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 245; C.-Bl. 1869. 935.)* — **J. Stenhouse**, Ueber Furfuranilin und Furfurtoluidin. *(Ann. Ch. Pharm. CLVI. 197; C.-Bl. 1870. 674.)*

Nach **Levy** erhält man reinen *Stickstoff* durch Erhitzen von doppeltchromsaurem Ammoniak nach $NH_4O\,2CrO_3 = Cr_2O_3 + 4HO + N$. *(Vjhrsschr. Pharm. XX. 137.)* — **H. Hager** empfiehlt zum *Nachweise von Spuren Kupfer* (in Extracten, Speisen etc.) die Substanz mit Salzsäure schwach anzusäuern und einen blanken Zinkstab in dieselbe zu stellen. Von Zeit zu Zeit nimmt man den Stab heraus, spült ihn ab und schabt den Beschlag nach dem Trocknen ab. Man trennt das Kupfer vom Zink durch Salzsäure. Auch in nicht zu stark weingeistigen Flüssigkeiten lässt sich das Kupfer so nachweisen. Ammoniaksalze und organische Säuren sind nicht hinderlich, dagegen verläuft die Fällung in salpetersaurer Flüssigkeit weniger glatt und weniger vollständig. *(Pharm. C. Halle. 1870. No. 28; Vjhrsschr. Pharm. XX. 87.)* — **H. Ludwig** macht darauf aufmerksam, dass sich bei der Bereitung von *Schlippeschem Salze* gleichzeitig unterschwefligsaures Natron bildet: $2SbS_3 + 9(NaOCO_2 + 10HO) + 16S = 2(3NaS,SbS_5 + 18HO) + 3NaO,S_2O_2 + 9CO_2 + 54HO$, eine Thatsache, welche auch von anderen Pharmaceuten (Th. Diez 1863, R. Mirus 1865, F. Wurtz 1870) wahrgenommen wurde. *(Arch. Pharm. [2] CXLIV. 107.)*

G. Fleury berichtet Weiteres über die bereits *(C.-Bl. 1870. 85)* erwähnten *Bestandtheile des weissen Lärchenschwammes*. Durch Behandeln des gepulverten Schwammes mit wasserfreiem Aether erhält man eine rubinrothe Lösung, aus welcher sich eine weissliche Gallert absetzt. Beim Verdunsten hinterlässt der Aether 57,87 p. c. vom Gewichte des vollständig erschöpften Schwammes. Das *Agaricusharz* ist im Wasser braunroth, gepulvert blond, unlöslich in Wasser, bildet mit Aether leicht eine sehr klebrige Lösung, löst sich leicht in absolutem Alkohol, weniger in wasserhaltigem; auch in Holzgeist, Chloroform und Essigsäure, nicht in Benzol und in Schwefelkohlenstoff. Aus seinen Lösungen scheidet es sich immer in Kügelchen ab. Schmelzp. 89,7°. Ammoniak und verdünnte Kalilauge bilden mit ihm dunkle stark schäumende Lösungen. Es schmeckt nur wenig bitter und wirkt nicht purgirend. Gef. 70,96 p. c. Θ u. 9,58 H. Die *Agaricussäure* bildet weniger als ein Drittel des vom Aether Gelösten, ist weiss, krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 145,7°, verliert in höherer Temperatur Wasser und zersetzt sich dann, löst sich leicht in starkem Alkohol, weniger in Chloroform, sehr wenig in Aether und in Essigsäure, noch weniger in Schwefelkohlenstoff und in Benzol. Wasser löst ebenfalls nur äusserst wenig, nimmt aber saure Reaction an. Die Lösungen in verdünnter Kalilauge und in Ammoniak sind klebrig. Gef. 63,44 p. c. Θ u. 9,75 H. *(J. de Pharm. et de Chim. XI. 202; Vjhrsschr. Pharm. XX. 122.)* — **H. Ludwig**, Die Bestandtheile des rothen Fingerhutes, Fortsetzung. *(Arch. Pharm. [2] CXLIV. 127.)* — **R. Strohecker**, Die chemische Substitution in der Pflanze. *(Vjhrsschr. Pharm. XX. 41.)* — ***J. Fittbogen**, Altes und Neues aus dem Leben der Gerstenpflanze. *(Landw. Versuchsstat. XIII. 82.)* — **H. Karsten**, Einwirkung des Lichtes auf das Wachsthum der Pflanzen (keimende Schminkbohnen). *(A. a. O. 176.)* — ***R. Heinrich**, Einfluss der Temperatur und des Lichtes auf die Sauerstoffabscheidung bei Wasserpflanzen. *(a. a. O. 136.)* — ***P. Petersen**, Einfluss des Mergels auf die Bildung von Kohlensäure und Salpetersäure im Ackerboden. *(a. a. O. 155.)* — ***Th. Dietrich** u. **J. König**, Zusammensetzung und Verdaulichkeit der neben der Cellulose in der Rohfaser des Wiesenheus vorkommenden Substanz (Meissner's und Shepard's Cuticularsubstanz). *(Landw. Versuchsstat. XIII. 222.)* — **Harley** und **Lewis** berichten über einen Criminal-

fall, in welchem ein Säugling an *Strychnin* starb, dessen Amme ohne Nachtheil für sich Strychnin genommen hatte. *(Journ. de méd. de Bruxelles. 1869. 417; Vjhrsschr. Pharm. XX. 137.)* — **K. Mittermaier**, LIERNUR's pneumatisches System zur Entfernung von Abortstoffen. *(D. Ind. Ztg. 1870. 461.)*

A. Rumpler *prüft fette Oele auf einen Gehalt von freier Säure* durch Schütteln gleicher Volume des Oels und conc. Lösung von reinem (alkalifreien) kohlensauren Natron. Bei Abwesenheit von Säuren sammelt sich das Oel bald wieder als klare Schicht über der Sodalösung, ist dagegen freie Säure vorhanden, so entsteht eine weisse schleimige Emulsion, die höchstens wenige klare Tropfen oben absondert. Bei starkem Säuregehalte ist die Emulsion so dick, dass man das Glas umkehren kann, ohne dass etwas abfliesst. Sehr verschärft wird die Reaction dadurch, dass man nach dem Schütteln etwas Kochsalzlösung zusetzt und nochmals schüttelt; es scheidet sich dann das Oel oder die Emulsion bedeutend rascher ab. Freies Alkali enthaltende Soda würde mit jedem Oele eine Emulsion bilden. *(Pharm. C. Halle. 1870. No. 16; Vjhrsschr. Pharm. XX. 118.)* — **H. Ludwig**, Brasilianisches Arrowroot. *(Arch. Pharm. [2] CXLIV. 168.)* — **Almén**, Gelatinae medicatae in lamellis. *(Vjhrsschr. Pharm. XX. 64.)* — **G. C. Wittstein**, Untersuchung einiger Geheimmittel (Thé Suisse, Pektorinen, Baume Suisse, Pois d'Iris, Essentia dulcis, Grains de Santé, Poudre de Rubis, Theriak). *(Vjhrsschr. Pharm. XX. 63.)* — **H. Ludwig**, Nachgekünstelte Kaffeebohnen (nach H. MÜLLER aus Mehlteig gebacken). *(Arch. Pharm. [2] CXLIV. 169.)*

O. Süssenguth, Die verschiedenen Erkennungsmittel der mineralischen und vegetabilischen Faser. *(Musterztg. 1870. 357. 366. 376.)* — ***W. Stein**, Zur chemischen Erkennung der Zeugfarben (die violetten Farben). *(Polyt. C.-Bl. 1870. 1504.)* — Englische Erfahrungen über die Strassenbesprengung mit Chlorcalcium. *(D. Ind. Ztg. 1870. 470.)* — **W. Buckovsky**, Versuche über die Bruchfestigkeit von Bausteinen. *(D. Ind. Ztg. 1870. 451.)* — **C. Luckow**, Lithofracteur, Schluss. *(Masch.-Const. III. 312.)* — **Hirzel's** patentirter Gaserzeugungsapparat, mit Abbild. *(Masch.-Constr. III. 314.)* — **T. und T. Vicars**, Selbstthätige rauchverzehrende Feuerung. *(Engineer. 1870. 216; Polyt. C.-Bl. 1870. 1465.)* — **Lacretelle**, Abschätzung der Kohlenbergwerke, Schluss. *(B.- u. H.-Ztg. XXIX. 402.)* — Neuerungen im Przibramer Hüttenbetriebe. *(B.- u. H.-Ztg. XXIX. 414.)* — **A. Reichenecker**, Aufbereitung der geschwefelten Golderze, Fortsetzung. *(B.- u. H.-Ztg. XXIX. 401. 416.)*

Ueber die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Bieres,

von

Dr. FEICHTINGER.

Nach Untersuchungen von GORUP. BESANEZ, welcher in dem weingeistigem Auszuge des Extractes eines Münchner Bieres von 100 Liter nur 1,65 Gr. Stickstoff fand, wonach sich der Gehalt an eiweissartigen Bestandtheilen pro Bair. Maass (1069 C.-C.) zu 0,117 Gr. berechnet, pflegte man anzunehmen, dass der Stickstoffgehalt des Bieres überhaupt ein sehr geringer sei. Indessen haben neuere Untersuchungen festgestellt, dass in den Münchner Bieren viel mehr eiweissartige Stoffe vorkommen; der Grund liegt darin, dass GORUP. BESANEZ nur den weingeistigen Auszug des Bierextractes auf Stickstoff untersucht hat, die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Bierextractes aber nur zum Theil in Weingeist löslich sind. Man hat bisher immer den Stickstoffgehalt auf Eiweisskörper umgerechnet, indem man von der Annahme ausging, dass sämmtlicher Stickstoff im Biere nur von eiweissartigen Stoffen aus dem Malze herrühre. Hiergegen aber wird von Einigen geltend gemacht, dass es ja gerade bei dem Brauprozesse eine Hauptaufgabe sei, die eiweissartigen Körper so vollständig als möglich auszufällen, indem hiervon die Haltbarkeit des Bieres bedingt sei, und dass daher der Stickstoff im Biere zum Theil auch von Bestandtheilen der Hefe oder von Ammoniaksalzen herrühre.

Um über den Punkt, woher der Stickstoff im Biere kommt, mehr Klarheit zu erhalten, hat der Vf. folgende Untersuchungen angestellt. Er suchte sich die Frage zu beantworten: Wieviel stickstoffhaltige Körper gehen beim Maischen in die Bierwürze über, wieviel werden hiervon beim Kochen der Würze mit Hopfen und in

den verschiedenen Stadien der Gährung ausgeschieden und wieviel bleiben in dem Biere zurück?

Zu diesem Zwecke wurde von zwei Bieren (Winter- und Sommerbier) sowohl in der ungehopften als in der gehopften Würze, dann zu verschiedenen Zeiten der Gährung der Gehalt an Stickstoff bestimmt, indem hiervon immer eine bestimmte Menge zum Trocknen verdampft, das erhaltene Extract noch vollständig bei 110° im Luftbade getrocknet und gewogen wurde. In einer abgewogenen Menge des bei 110° getrockneten Extractes wurde dann mit Natronkalk der Stickstoff bestimmt. Die Resultate waren:

	Procentischer Stickstoffgehalt d. trocknen Extractes	
	Winterbier	Sommerbier
I. Ungehopfte Würze	0,586 p. c.	0,534 p. c.
II. Gehopfte Würze, bevor sie auf das Kühlschiff abgelassen wurde	0,542 „	0,498 „
III. Gekühlte Würze	0,530 „	0,473 „
IV. Nach zweitägiger Gährung	0,558 „	0,480 „
V. Nach fünftägiger Gährung	0,597 „	0,542 „
VI. Nach neuntägiger Gährung	53 (!)	0,665 „
VII. Nachdem das Bier noch 1/4 Jahr auf Flaschen abgezogen lag	0,695 „	0,713 „

(Beide Biere hatten während dieser Zeit in den Flaschen noch ziemlich viel Hefe abgesetzt).

Es ergiebt sich hieraus, dass der Gehalt an Stickstoff in der Würze durch das Kochen, Hopfen und auf dem Kühlschiffe abnimmt, dass aber mit der fortschreitenden Gährung der procentische Gehalt an stickstoffhaltigen Bestandtheilen im trocknen Bierextracte wieder zunimmt, so dass das Extract der gegohrenen Würze reicher an stickstoffhaltigen Bestandtheilen ist, als das Extract der ungegohrenen. Letzteres scheint mit den bisherigen Erfahrungen, dass nämlich auch bei der Gährung stickstoffhaltige Bestandtheile abgeschieden werden, im Widerspruch zu stehen. Dieser Widerspruch ist jedoch nur scheinbar und lässt sich leicht erklären. Bei der Gährung der Bierwürze wird ein grosser Theil des Zuckers vorzugsweise in Weingeist und Kohlensäure umgewandelt, welche Gährungsproducte aber bekanntlich beim Eindampfen des Bieres nicht im Extracte zurückbleiben. Die Menge des Zuckers, welcher bei der Gährung eine Umwandlung erleidet, ist aber verhältnissmässig grösser als die Menge von stickstoffhaltigen Körpern, welche zur Neubildung der Hefe verwendet und abgeschieden werden; deshalb häufen sich die stickstoffhaltigen Stoffe mit der fortschreitenden Gährung im Extracte an, wodurch das Mengenverhältniss der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Bestandtheile im Extracte der gegohrnen Würze ein anderes wird als der ungegohrnen. Das Resultat wird aber ein ganz anderes, wenn man die bei der Gährung erzeugte Menge Alkohol auf Zucker zurückrechnet, diese Zuckermenge dem wirklich gefundenen Extractgehalte hinzuaddirt und dann für diese Summe den Gehalt an Stickstoff berechnet. Vf. hat daher in den verschiedenen Gährungsstadien in den Bieren die Menge des erzeugten Alkohols durch Destillation ermittelt und die Resultate der ersten Versuchsreihe auf Grund der so erhaltenen Zahlen umgerechnet:

	Procentischer Stickstoffgehalt des trocknen Extractes			
	Winterbier		Sommerbier	
I. Ungehopfte Würze	0,586 p. c.		0,534 p. c.	
II. Gehopfte Würze, bevor sie auf das Kühlschiff abgelassen wird.	0,542 „		0,498 „	
III. Gekühlte Würze	0,530 „		0,473 „	
IV. Nach zweitägiger Gährung	0,519 „	Extr. 100 Gwth., absoluter Alkoh. 3,8 Gwth	0,456 „	Extr. 100 Gwth., absoluter Alkoh. 2,7 Gwth.
V. Nach fünftägiger Gährung	0,437 „	Extr. 100 Gwth., absol. Alk. 18,6 Gwth.	0,407 „	Extr. 100 Gwth., absol. Alk. 15,9 Gwth.
VI. Nach neuntägiger Gährung	0,396 „	Extr. 100 Gwth., absol. Alk. 33,2 Gwth.	0,327 „	Extr. 100 Gwth., absol. Alk. 52,7 Gwth.
VII. Nachdem das Bier noch 1/4 Jahr auf Flaschen abgezogen lag	0,387 „	Extr. 100 Gwth., absol. Alk. 40,1 Gwth.	0,320 „	Extr. 100 Gwth., absol. Alk. 60,6 Gwth.

Diese Zahlen zeigen ganz bestimmt, dass bei der Gährung der Bierwürze stickstoffhaltige Körper abgeschieden werden, und dass daher die in der vorigen Tabelle aufgeführten Zahlen mit der Erfahrung nicht in Widerspruch stehen. Das Extract der gegohrenen Würze wird immer einen procentisch höheren Stickstoffgehalt zeigen, als das Extract der ungegohrenen, weil die Menge der bei der Gährung abgeschiedenen stickstoffhaltigen Bestandtheile in keinem Verhältnisse steht zur Menge des während der Gährung umgesetzten Zuckers, welcher die Hälfte und auch darüber vom Extract beträgt. Es wird daher immer von zwei Bieren, bei welchen im Würzeextracte der procentische Stickstoffgehalt ganz gleich ist, dasjenige im Extracte einen höheren Procentstickstoffgehalt nachweisen lassen, welches mehr vergohren ist.

Nimmt man an, dass aller Stickstoffgehalt im Biere von eiweissartigen Körpern aus dem Malze herrührt (s. u.), so ergiebt sich, dass während des Brauprocesses beim Kochen mit Hopfen, auf der Kühle und während der Gährung ungefähr der dritte Theil der beim Maischen aus dem Malze in Lösung übergegangenen eiweissartigen Stoffe wieder ausgeschieden wird, und dass hiervon noch etwa $^1/_3$ im Biere zurückbleiben. Ein ähnliches Resultat erhielten auch Graham, Hofmann u. Redwood, welche in einer stark gehopften Würze von hellem Malz und 11 p. c. Extractgehalt vor der Gährung 0,217 Stickstoff = 3,43 p. c. Eiweiss, und nach der Gährung 0,134 p. c. Stickstoff = 2,11 p. c. Eiweiss fanden. (Chemie des Bieres von Mulder.)

Hieraus lässt sich auch annähernd berechnen, wieviel eiweissartige Stoffe überhaupt aus dem Malze in die Maische übergeführt werden und wieviel hiervon noch im Biere verbleibt.

Stein fand im wasserfreien Darrmalze 1,69 p. c. Stickstoff = 11,75 p. c. eiweissartige Stoffe. Nach Oudemans enthält das Darrmalz 10,2—10,5 p. c. Eiweiss. Man kann daher annehmen, dass wasserfreies Darrmalz durchschnittlich 11 p. c. eiweissartige Stoffe enthält. Beim Maischen geben nach Balling 100 Pfd. Darrmalz 60 Pfd. wasserfreies Extract, welche, wenn man den vom Vf. gefundenen Gehalt an eiweissartigen Stoffen im Extracte der Würze zu Grunde legt, bei Winterbierwürze 2,3 Pfd. und bei Sommerbierwürze 1,9 Pfd. eiweissartige Stoffe enthalten. Mulder giebt an, dass 100 Pfd. Darrmalz im Durchschnitte 2 Pfd. lösliche Eiweissstoffe enthalten. Es bleiben demnach etwa $^4/_5$ der Eiweissstoffe des Malzes in den Trebern zurück, und ungefähr $^1/_5$ derselben geht beim Maischen in die Würze über. Von diesem $^1/_5$ wird aber im Verlaufe des Brauprocesses wieder ungefähr der dritte Theil ausgeschieden, so dass also das Bier etwa nur noch den 8. Theil der im Malze enthaltenen Eiweissstoffe enthält.

Dass der Stickstoff in der ungehopften Würze nur von gelösten Eiweissstoffen herrühren kann, lässt sich nicht bestreiten. Der Vf. weist nun überdies nach, dass auch in der gehopften und gegohrenen Würze der grösste Theil des Stickstoffs von gelösten Eiweisskörpern aus dem Malze und nur ein ganz kleiner Theil von Hefenbestandtheilen und vom Hopfen herrührt. Er hat schon früher, übereinstimmend mit Mulder und Heintz, dargethan, dass das Bier keine Spur von Ammoniak enthält. Dass das Bier während der Gährung aus der Hefe stickstoffhaltige, in der Hitze gerinnbare Stoffe aufnimmt, kann nach Liebig's neuesten Untersuchungen nicht mehr zweifelhaft sein. Es ist auch bekannt, dass, wenn man Bier einige Zeit kocht, dasselbe sich trübt, und Flocken, wie geronnenes Eiweiss aussehend, absetzt. Diese Ausscheidung rührt offenbar nur von stickstoffhaltigen Stoffen her, welche die Eigenschaft zu gerinnen besitzen. Denn die aus dem Malze gelösten Stoffe haben die Gerinnbarkeit verloren, sonst würden sie sich gewiss beim Kochen der Würze abgeschieden haben. Die Menge der aus der Hefe aufgenommenen stickstoffhaltigen Körper beträgt aber nur wenig, denn als der Vf. gekochtes Bier filtrirte, um das Geronnene zu entfernen und dann im getrockneten Extracte die Menge des Stickstoffes bestimmte, fand er keinen erheblichen Unterschied in dem Stickstoffgehalte zwischen diesem und dem Extracte, aus dem die gerinnbaren Stoffe durch Kochen nicht entfernt waren. — Auch der Hopfen liefert nur einen sehr kleinen Beitrag stickstoffhaltiger Körper zum Biere, wie sich aus Folgendem ergiebt. Dass der Hopfen stickstoffhaltige Bestandtheile, wahrscheinlich Proteïnstoffe enthält, ist schon längst bekannt. C. Gilbert Wheeler fand den Gesammtgehalt an Stickstoff im getrockneten Hopfen 1,73—1,85; in zwei Hopfensorten, bei 100° ge-

trocknet, fand Vf. 1,46 und 1,94 p. c. Stickstoff. Man kann daher im Durchschnitte den Stickstoffgehalt des bei 100° getrockneten Hopfens zu 1,75 p. c. annehmen. Bemerkenswerth ist, dass das Hopfenmehl, sogenanntes Lupulin. ärmer an stickstoffhaltigen Bestandtheilen ist, als die Hopfenblätter: Vf. fand im Mittel aus Bestimmungen darin 0,47 p. c. Stickstoff auf trockne Substanz berechnet. Die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Hopfens sind beim Kochen desselben in Wasser nur zum geringsten Theile löslich; 30 Gr. Hopfen (bei 100° getrocknet) mit Wasser einige Stunden gekocht und das Filtrat eingedampft, gaben 5,953 Gr. Extract (bei 100° getrocknet); demnach lösten sich 19,5 p. c. vom Hopfen; 30 Gr. enthalten nach dem oben angenommenen Durchschnittsgehalte 0,525 Gr. Stickstoff; in 5,953 Gr. Extract des Hopfens wurden 0,083 Gr. Stickstoff gefunden; demnach hatte sich nur $^1/_6$ der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Hopfens in Wasser gelöst. Ein Hopfenextract aus einer Fabrik in Mainz zeigte nach dem Vf. einen Stickstoffgehalt von 1,06 p. c.; das von ihm selbst bereitete enthielt 1,38 p. c. N. Hieraus lässt sich wohl auch der Schluss ziehen, dass von der Bierwürze beim Kochen derselben mit Hopfen keine grössere Menge stickstoffhaltiger Körper aus dem Hopfen ausgezogen wird, als es vom Wasser geschieht, und dass demnach die Menge der stickstoffhaltigen Stoffe, welche vom Hopfen in das Bier übergeht, ebenfalls eine sehr geringe ist, da bekanntlich der Zusatz zum Biere nur wenig Pfund auf den Scheffel Malz (200 Pfd.) beträgt.

Hiernach darf es als feststehend anzusehen sein, dass der Stickstoff der Biere bis auf ein Minimum nur von eiweissartigen Körpern aus dem Malze herrührt, und dass man daher vollständig berechtigt ist, bei Untersuchungen von Bieren den Gesammtgehalt an Stickstoff auf eiweissartige Stoffe zu berechnen. (*Polyt. Journ. CXCVII. 363*).

Ueber die Berechnung der specifischen Wärme chemischer Verbindungen,

von

D. Mendelejeff.

Bekanntlich ist die *Atomwärme* der gasförmigen Elemente (hier wie stets im Folgenden bei gleichem Drucke) = 3,4, und diejenige der festen Elemente = 6,4, doch finden mehrfach Abweichungen statt, welche u. A. Kopp veranlasst haben (*Ann. Ch. Pharm. Suppl. 3. 336*), die Allgemeingültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes zu leugnen. Andererseits sind Anhänger der mechanischen Wärmetheorie (Hirn, A. Schmidt, Dupré, Buff, Boedecker) zu Schlüssen über die Atomenzahl in chemischen Verbindungen gelangt, welche den Erfahrungen der Chemie durchaus widersprechen. Der Verf. will im Folgenden zeigen, dass durch eine bestimmtere Präcision des Moleküls die Abweichungen vom Dulong-Petit'schen Gesetze verschwinden.

Beim Erwärmen eines Körpers bewirkt ein Theil der zugeführten Wärme die Temperaturerhöhung, während ein anderer Theil zu innerer und äusserer Arbeit in Molekül verwendet wird. Bei den *Gasen* können wir die *innere* Arbeit vernachlässigen, die *äussere* ist der mechanischen Wärmetheorie gemäss $= \frac{a \,.\, 10330}{425 \,.\, d}$, wo a = der Ausdehnungscoëfficient 0,00367 bedeutet, d aber das Gewicht eines Cubikmeters des Gases bei 0° und 760 Mm. bedeutet. Da aber d ausgedrückt werden kann durch das Gewicht eines gleichen Volumens Wasserstoff (= 0,0896 Kilogrm.) multiplicirt mit der Hälfte des Moleculargewichtes P (H = 2), also $d = 0{,}0896 \,.\, \frac{P}{2}$, so wird obiger Ausdruck, durch Einführung dieses Werthes von d

$$\frac{0{,}00367 \,.\, 10330 \,.\, 2}{425 \,.\, 0{,}0896 \,.\, P} = \frac{2{,}04}{P}$$

wofür der Kürze halber $\frac{2}{P}$ gesetzt werden soll. Ist demnach c = die beobachtete spec. Wärme bei constantem Drucke, k = aber die wahre Wärmecapacität, so ist

$$c = k + \frac{2}{P} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(I)}$$

Berechnet man nun für H, Θ, N die Werthe von k aus Regnault's Beobachtungen c, so erhält man Zahlen, welche mit dem zugehörigem Atomgewichte multiplicirt, den constanten Coëfficienten 2,4

liefern. Da aber das *Atomgewicht* gleich ist dem *Moleculargewichte, dividirt durch die Atomenanzahl n* im Molekül, so ist

$$\frac{P.k}{n} = 2{,}4 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{(II)}$$

Multiplicirt man Gleichung I mit $\frac{P}{n}$ und führt Gleichung II ein, so ist

$$\frac{P.c}{n} = 2{,}4 + \frac{2}{n} \quad \text{(III).} \qquad \text{oder } P.c = 2{,}4.n + 2.$$

Bezeichnet man $\frac{P.c}{n}$ als die *Atomwärme*, so sieht man, dass sich dieselbe um so mehr dem Coëfficienten 2,4 nähern wird, je grösser n wird, d. h. je mehr Atome im Körper enthalten sind.

Ein Blick auf die nachfolgende Tabelle lehrt, dass des Vf's. Voraussetzung begründet ist. Man sieht aber zugleich, dass, je coercibler ein Gas ist, um so grösser die Abweichung ist, woraus folgt, dass für solche Gase die innere Arbeit nicht vernachlässigt werden kann.

Gase	Molekulargewicht P	Atomzahl n	Spec. Wärme (Regnault) c	Atomwärme Gefunden $\frac{P.c}{n}$	Atomwärme Berechnet $\frac{P.c}{n}$ (III)
H_2	2	2	3,405	3,41	3,4
Θ_2	32	2	0,218	3,49	3,4
N_2	28	2	0,244	3,42	3,4
$C\Theta$	28	2	0,248	3,47	3,4
HCl	36,5	2	0,184	3,35	3,4
$N\Theta$	30	2	0,231	3,46	3,4
Cl_2	71	2	0,121	4,29	3,4
Br_2	160	2	0,055	4,40	3,4
$N_2\Theta$	44	3	0,224	3,28	3,1
$H_2\Theta$	18	3	0,475	2,85	3,1
$C\Theta_2$	44	3	0,216	3,24	3,1
$S\Theta_2$	64	3	0,155	3,31	3,1
CS_2	76	3	0,157	3,98	3,1
NH_3	17	4	0,508	2,16	2,9
PCl_3	137,5	4	0,135	4,64	2,9
CH_4	16	5	0,593	1,90	2,8
$CHCl_3$	119,5	5	0,157	3,75	2,8
C_2H_4	28	6	0,369	1,72	2,7
C_2H_5Cl	64,5	8	0,274	2,21	2,6
$C_2H_6\Theta$	46	9	0,451	2,31	2,6
C_6H_6	78	12	0,375	2,44	2,6
$C_4H_{10}\Theta$	74	15	0,481	2,36	2,5

Wie man sieht, stimmen die Beobachtungen mit der Formel des Vf's weit besser überein, als mit den von Buff, Clausius und Naumann vorgeschlagenen, welche die Berechnungen stets auf die spec. Wärme bei constantem Volumen zurückführen. Vf. bemerkt jedoch, dass die wahre spec. Wärme wahrscheinlich kleiner als 2,4 ist. Die Abweichungen in den beiden letzten Colonnen sind derart, dass für Körper mit hohem Moleculargewichte die beobachteten Werthe *grösser*, bei den Körpern mit für die Atomenzahl geringen Moleculargewichten aber *kleiner* als die berechneten sind. Bei gleicher Atomzahl wird also ein Körper mit höherem Moleculargewichte auch eine höhere Atomwärme besitzen. Das findet aber genau auch bei *festen Körpern* statt.

Da bei den *Flüssigkeiten* die spec. Wärme so sehr von der Temperatur abhängt, so lassen sich dafür bis jetzt keine Gesetzmässigkeiten auffinden. Aber bei den *festen Körpern* stösst man auf Beziehungen, welche mit denen der Gase völlig übereinstimmen. Man hat bei letzteren aber natürlich die *innere Arbeit* zu berücksichtigen. Wahrscheinlich hängt die innere Arbeit von der Zusammensetzung der Körper in gleicher Weise ab, wie die äussere Arbeit. Weit mehr beeinflussen dieselbe aber offenbar die Atomgewichte und der Abstand der Atome oder ihr Volumen. Um diese innere Arbeit zu finden, wollen wir annehmen, dass die zur Erhöhung der Temperatur erforderliche Wärme dieselbe sei, in den festen wie in den gasförmigen Körpern. Dann ergiebt sich die innere Arbeit aus der Differenz zwischen Atomwärme und 2,4. In der nachfolgenden Tabelle sind die Beobachtungen der bekannten Zusammenstellung Kopp's entnommen. Die Buchstaben haben die Bedeutung der vorigen Tabelle. $P.c$ ist die Molecularwärme; d = Dichte; $\frac{P}{d}$ Molecularvolumen.

Feste Körper	P	c	$P.c$	n	d	$\frac{P}{d}$	$\frac{P.c}{n}$
MgO	40	0,2439	9,8	2	3,64	11,0	4,6
$NaCl$	58,5	0,2140	12,5	2	2,1	27,2	6,2
CuO	79,4	0,142	11,3	2	6,2	12,8	5,6
$CuCl$	98,9	0,1383	13,7	2	3,5	28,0	6,8
$AgCl$	143,5	0,0911	13,1	2	5,4	26,3	6,5
HgO	216	0,0518	11,2	2	11,1	18,4	5,6
HgS	232	0,0512	11,9	2	8,1	28,5	5,9
AgJ	235	0,0616	14,5	2	5,3	43,8	7,2
$HgCl$	235,5	0,0521	12,3	2	7,0	33,6	6,1
H_2O	18	0,474	8,5	3	0,918	19,6	2,8
SiO_2	60	0,1913	11,5	3	2,65	22,6	3,8
SnO_2	150	0,0933	14,0	3	6,8	22,0	4,7
Cu_2O	142,8	0,111	15,9	3	5,7	25,0	5,3
$BaCl_2$	208	0,0896	18,6	3	3,7	56,2	6,2
$PbCl_2$	278	0,0664	18,5	3	5,8	48,0	6,2
$HgCl_2$	271	0,0689	18,7	3	5,14	52,7	6,2
Bo_2O_3	69,8	0,2374	16,6	5	1,83	38,1	3,3
Al_2O_3	102,8	0,2173	22,3	5	3,9	26,4	4,5
MgH_2O_2	58	0,312	18,1	5	2,34	25,1	3,6
$CoSiO_3$	116	0,178	20,7	5	2,8	41,4	4,1
$CaCO_3$	100	0,2086	20,9	5	2,7	36,7	4,2
KNO_3	101,1	0,2312	23,5	5	2,1	47,9	4,7
$KClO_3$	122,6	0,194	23,8	5	2,35	52,2	4,7
NH_4Cl	53,5	0,373	20,0	6	1,52	35,8	3,3
Na_2CO_3	106	0,2728	28,9	6	2,47	42,9	4,8
$BaSO_4$	233	0,108	25,2	6	4,45	52,9	4,2
$MgAl_2O_4$	142,8	0,194	27,7	7	3,52	43,4	4,0
$K_2S_2O_3$	192,2	0,197	37,5	7	2,59	73	5,3
$NH_4.NO_3$	80	0,455	36,4	9	1,72	47	4,0
$BaCl_2.2H_2O$	224	0,171	41,7	9	3,05	80	4,6
$CaSO_4.2H_2O$	172	0,259	44,6	12	2,33	74	3,7
$C_4H_6O_4$	118	0,313	36,9	14	1,53	77	2,6
$C_{10}Hs$	128	0,309	39,6	18	1,05	122	2,2
$MgSO_4.7H_2O$	246	0,312	89,1	27	1,68	146	3,3
$MgK_2(SO_4)_2.6H_2O$	402	0,264	106,2	31	2,05	196	3,4
$KAl(SO_4)_2.12H_2O$	474,5	0,371	176,1	48	1,75	271	3,7

Man ersieht aus der Tabelle, dass

1. die Atomwärme fester wie gasförmiger Körper bei wachsender Atomzahl abnimmt. Daher vermindert sich in diesem Falle auch die innere Arbeit. Da der Coëfficient (für $C_{10}H_8$ u. a.) $\frac{P.c}{n}$ sogar unter 2,4 sinken kann, so sieht man, dass die innere Arbeit auch *negativ* werden kann, d. h. beim Erwärmen zusammengesetzter Körper wird durch die inneren Umlagerungen Wärme frei und nicht gebunden. Wie es ja Körper giebt, welche sich beim Erwärmen zusammenziehen.

2. Bei gleichbleibender Atomzahl ist die Atomwärme nicht constant. Dieses hängt, wie es scheint, vom Gewichte und der Entfernung der Atome ab. Sehr auffallend sieht man das am Eise, dessen Atomwärme nur wenig von der wahren Atomwärme abweicht, namentlich wenn man dessen Zahlen mit denen anderer 3atomiger Verbindungen in Hinsicht des Moleculargewichtes und der Dichte vergleicht. Das Eis besitzt die geringste Dichte und das leichteste Molekül in dieser Gruppe und zeigt daher auch die geringste Atomwärme.

3. Die höchste Atomwärme kommt denjenigen Körpern zu, deren Moleculargewicht und Volumen gross und deren Atomenzahl gering ist. Die geringste Atomwärme zeigen die zusammengesetzten Verbindungen, deren Moleculargewicht und relative Entfernung der Atome gering sind. In den complicirtesten (organischen)

Verbindungen wird aller Wahrscheinlichkeit nach die Atomwärme des festen Zustandes übereinstimmen mit der des gasförmigen, d. h. in solchen Körpern wird die innere Arbeit bei der festen Form gleich oder nur wenig grösser sein, als die äussere Arbeit bei der gasförmigen Form. So stimmt z. B. die spec. Wärme des Eises überein mit der des Wasserdampfes.

Vf. schliesst aus Obigem: *Die Atomwärme der festen Körper schwankt zwischen 7—2. Sie nimmt ab mit zunehmender Atomzahl im Moleküle und bei abnehmendem Gewichte und Volumen des Moleküls.* Deuten wir also das Dulong-Petit'sche Gesetz in dem Sinne, dass die *wahre Atomwärme* der Elemente, d. h. die nur zur Temperaturerhöhung dienende Wärmemenge, für alle Elemente gleich ist, so ergiebt sich nicht nur das Neumann'sche Gesetz, sondern auch Kopp's Regeln von selbst.

Einige Elemente enthalten im Moleküle nur 1 Atom (Hg, Ꞓd...), andere deren 2 ($H_2, \Theta_2, J_2, \ldots$). Solche Elemente müssen also die höchste Atomwärme besitzen, was in der That durch den Versuch bestätigt wird (vergl. Kopp, Ann. Ch. Pharm. Suppl. 7, 290). *Das Dulong-Petit'sche Gesetz (mit Rücksicht auf die beobachtete Atomwärme) trifft darum in der Mehrzahl der Fälle ein, weil die Molecüle der Elemente meist einfach zusammengesetzt sind ($n = 1$ oder $= 2$).* Nun giebt es aber auch Elemente, deren Atomanzahl im Moleküle gross ist. Solche Elemente werden eine geringere Atomzahl besitzen und daher die Abweichungen vom Dulong-Petit'schen Gesetze. Für weissen Phosphor ist $\frac{P.c}{n} = 5{,}5$ und für den rothen (zusammengesetzteren) $= 5{,}1$, As $= 6{,}1$. P und As enthalten bekanntlich mindestens 4 Atome im Moleküle. — Bei S $= 5{,}2$ und Se $= 5{,}9$ können wir 6 Atome im Moleküle annehmen und wir kommen consequent zum Schlusse, dass für Si $= 3{,}8—5$; B $= 2{,}4—2{,}8$; Ꞓ $= 1{,}76$ (Diamant) — $2{,}9$ (Kohle) das Molekül noch complicirter zusammengesetzt sein muss. Für ein hohes Moleculargewicht des Kohlenstoffes spricht zunächst dessen Nichtflüssigkeit. Aber ꞒΘ und $Ꞓ\Theta_2$ sind Gase, wie NΘ und $N\Theta_2$, und daher kam wie N_2 auch $Ꞓ_2$ gasförmig existiren. Vergleichen wir $S\Theta_2$ mit $Ꞓ\Theta_2$, H_2S mit $ꞒH_2$ (?), $(Ꞓ_2H_5)_2S$ mit $Ꞓ_5H_{10}$, so sehen wir, dass durch den Eintritt von Ꞓ an die Stelle von S das Molekül flüchtiger, weniger coërcibel wird. Gewöhnlicher Knhlenstoff ist $Ꞓ_n$ und er geht nur bei einer ausserordentlich hohen Temperatur in C_2 über. Aber sowie der Schwefel (S_6) im Momente der Verbindung mit Θ, H..... in S_2 übergeht, so geht auch $Ꞓ_n$ unter gleichen Verhältnissen in $Ꞓ_2$ über. Obgleich aus flüchtigen Kohlenstoff-Verbindungen gewöhnliche Kohle ($Ꞓ_n$) gewonnen werden kann, so zwingt dies doch nicht zur Annahme von $Ꞓ_n$ in jenen Verbindungen, so wenig als man die Existenz von Paracyan in Cyanverbindungen annimmt, welche diesen Körper in der Hitze abscheiden. — Vf. erinnert ferner an die Bildung von Huminkörpern (Berthelot) und Graphitsäure (Brodie) aus Kohle. — Betrachtet man endlich die Säuren des Chlors, so bemerkt man, dass keine mehr Chloratome im Moleküle enthält als Cbl_1; Sauerstoff tritt als Θ_2 und Θ_3 auf und demgemäss bildet er $H_2\Theta$ und $H_2\Theta_2$, d. h. Ozon in welchem Θ durch H_2 vertreten ist. — Der Schwefel ist S_6 und demgemäss giebt es Sulphide und Säuren des Schwefels, die bis zu 5 S im Molekül enthalten (Bariumpentasulphid, Pentathionsäure), aber nicht mehr. — P_2H_2 kann man betrachten als P_4, worin P_2 gegen H_2 ausgewechselt ist. — Diese Thatsachen, welche sich willkürlich vermehren lassen, deuten darauf hin, dass eine gewisse Beziehung zwischen den Wasserstoffverbindungen eines Elementes und dem Moleküle desselben im freien Zustande, besteht. Da es nun Kohlenwasserstoffe $ꞒH_4$, $Ꞓ_2H_4 \ldots Ꞓ_nH_m$ giebt, so kann also der Kohlenstoff. wie der Θ, S, P, As... in mehrfachen Modificationen $Ꞓ_1$, $Ꞓ_2 \ldots Ꞓ_n$ auftreten. Bekanntlich liefern die Ꞓ reichsten organischen Verbindungen am leichtesten gewöhnliche Kohle ($Ꞓ_n$). Demnach beweist die geringe spec. Wärme des Kohlenstoffes nur die Complicirtheit seines Moleküls.

Die obigen Auseinandersetzungen lassen sich in folgende Schlüsse zusammenfassen:

1. Die wahre spec. Wärme (d. h. die blos zur Temperaturerhöhung benutzte Wärmemenge) ist für alle Elemente dieselbe.

2. Beim Erwärmen eines Körpers geht ausserdem eine innere Arbeit (wesentlich bei festen Körpern) und eine äussere Arbeit (wesentlich bei Gasen) vor sich, die um so weniger Wärme für jedes Atom verbrauchen, je grösser die Anzahl der Atome im Molekül ist. Man kann sich dies vielleicht dadurch erklären, dass nur die vom Centrum des Moleküls weiter entfernt liegenden Atome daran theilnehmen. Dann ist nämlich begreiflich, dass bei kurzem Abstande der Atome die innere Arbeit gering ist (der Körper ist beständig) u. dass beim Erwärmen eines zusammengesetzten Moleküls Spaltung eintritt (z. B. Abscheidung von Krystallwasser).

3. Die spec. Wärme oder vielmehr die innere Arbeit der Elemente hängt von der Anzahl der Atome, ihrem Gewichte und ihrer Entfernung so ab, dass dieselbe bei Zunahme des Gewichtes und Abstandes der Atome ebenfalls zunimmt. Dies wird auch durch die bekannte Thatsache bestätigt, dass die spec. Wärme bei erhöhter Temperatur wächst. Daher kann auch die spec. Wärme nicht von der Natur der Elemente abhängen; ob von der Structur des Moleküls kann nicht geleugnet werden, doch wird der dadurch bedingte Einfluss wohl nur unbedeutend sein können. Nach Kopp ist die spec. Wärme des Kohlenstoffes am geringsten, weil das Molekül am einfachsten ist. Des Verf's. Betrachtungen führen zu dem genau entgegengesetzten Schlusse.

4. Die spec. Wärme $P.c$ eines Moleküls ist $= 2{,}4 . n +$ der äusseren Arbeit im Moleküle (abhängig vom Ausdehnungscoëfficienten und dem Gewichte der Cubikeinheit des Körpers) $+$ der inneren Arbeit (abhängig von n, P, d). Der letztere Coëfficient ist um so grösser, je kleiner n und je grösser P und $\frac{P}{d}$ sind. Da die Atomanzahl in den meisten Salzen und Oxyden unbekannt ist, so lässt sich die innere Arbeit nicht genau berechnen. Dies wird möglich sein, sobald mehr Beobachtungen über spec. Wärme vorliegen.

5. Der Kohlenstoff besitzt im freien Zustande das complicirteste Molekül von allen Elementen. Daher die Indifferenz der freien Kohle, die hohe Temperatur, welche bei allen Reactionen desselben nöthig ist. Wirkt die Kohle ein, so wird Wärme zur Lockerung der Atome desselben gebunden, wird Kohle frei, so muss auch Wärme frei werden. Darauf hat man bei thermo-chemischen Untersuchungen Rücksicht zu nehmen.

Aus Obigem folgt auch, dass man den organischen Verbindungen analoge Körper am ehesten unter den Derivaten von Si (Wöhler, Friedel, Ladenburg), Bo und S finden wird. BoN und SN sind die besten Analogen des Paracyans. Von Schützenberger's Säure SH_2O_2 (analog der ebenfalls 1basischen Ameisensäure CH_2O_2), Chlorschwefel oder SO_2 ausgehend muss es möglich sein Cyanverbindungen zu bereiten, wo der C durch S vertreten ist. — Endlich lassen es obige Betrachtungen wünschenswerth erscheinen, die spec. Wärme von solchen Elementen im Gaszustande zu bestimmen, deren Molekül aus einem Atome besteht (Hg, Cd...). Ferner die spec. Wärme im vollkommenen Gaszustande der complicirten organischen Verbindungen (Naphtalin, Aetherarten etc.) und endlich der polymeren Verbindungen in fester Form, oder wenigstens in einerlei Zustande (Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}). Im letzteren Falle muss die spec. Wärme, mit der Zunahme des Moleküls, sich verringern, aber nur allmälig, da ja gleichzeitig nicht nur die Atomzahl, sondern auch Moleculargewicht und Atomabstand wachsen. (*Ztschr. f. Ch.* [*3*] *VI. 200.*)

Bibliographie.

Alvig, Alph., Directeur du service médical à Amphion, Notice sur les eaux alcalines et ferrugineuses d'Amphion-les-Bains (près d'Evian). In -8°. 39 p. Thonon, impr. Plantaz.

Baud, V., La Lithine dans les eaux minérales de Contrexéville, source du Pavillon. In -8°. 13 p. Paris, impr. Maltesto et Co.

Bach, Dr., Des eaux gazeuses, alcalines non ferrugineuses de Soultzmatt (Haut-Rhin). Paris, lib. Baillière.

Ballo, Prof. **M.**, Das Naphtalin und seine Derivate in Beziehung auf Technik und Wissenschaft dargestellt. gr. 8°. (VIII, 108 S.) Braunschweig, Vieweg & Sohn. 2/3 Thlr.

Barbe, P., La Dynamite, substance explosive inventée par *M. A. Nobel*, ingénieur suédois. In -8°. 79, p. Paris, impr. Viéville et Capiomont.

Bauer, Prof. **A.**, Ueber eine Legirung des Bleies mit Platin. [Aus den Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss.] Lex. 8. (3 S.) Wien, Gerold's Sohn. 1 1/2 Gr.

Béchamp, A., Prof. à la Faculté de médecine de Montpellier, Analyse des eaux minérales acidules-alcalines-ferrugineuses du Boulon. In -8°. 40 p. Montpellier, impr. Böhm et fils.

Beckers, A., Anilinfärberei. Nach dem Tode des Vf's. neu bearb. und bis auf die neueste Zeit fortgeführt von Priv.-Doc. Dr. *M. Reimann*. 4. verm. Aufl. Mit einigen 70 Garn- und Stoffmustern. 4 Lfg. gr. 8. (S. 129—168. mit 2 Tafeln Mustern.) Berlin, Grieben. à 1 Thlr.

Belèze, G., La Physique et la Chimie mises à la portée des enfants, avec questionnaires. 12. édit ornée de gravures dans le texte. In -18. XII, 348 p. Paris, impr. et lib. Delalain et fils. 1 fr. 50 c

Bell, J. Lowthian, Die Entwickelung und Verwendung der Wärme in Eisenhohöfen von verschiedenen Dimensionen. Nach den Schriften des Vf's. gelesen vor den Mitgl. des Eisen- und Stahlinstituts in den Monaten Sept. u. October 1869. Frei übersetzt und mit einigen Bemerkungen begleitet von *P. Tunner*. Mit 1 lith. Taf. (in Fol.) gr. 8. (IV, 111 S.) Leipzig, Felix $1^1/_2$ Thlr.

Bergeret, A., Du Chlorure du sodium. In -8°. 37 p. Lyon, impr. Vingtrimier.

Bernays, A. J., Notes for students in Chemistry. 5 th. edition. 12 mo. pp. 120. post 8vo. cloth London (Tinsley). 31 s. 6 d

Bolley, Prof. Dr. P. A., Handbuch der chemischen Technologie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet. 5. Bd. Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern. 2. Lfg. Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe. Der Theer: die aus Phenol u Benzol hervorgehenden Farbsubstanzen. gr. 8. (162 S. mit eingedr. Holzschn.) Braunschweig. Vieweg & Sohn. 1 Thlr.
I. I. II. **II.** I. 1. 2. **III.** I—III. **V.** I. II. **VI.** II. u. **VII.** I—III: 21 Thlr. 24 Gr

Bombicci, L., I fosfati ed arsenati del regno minerale secondo la teoria, delle associazioni poligeniche. 4°. pag. 70. Torino e Firenze, presso Ermanno Löscher. L. 2,50

——— — — Forme cristalline e modificazioni singolari del Quarzo di Grotta Palombaja etc. Memorie dell' Accademia delle scienze dell' Instituto di Bologna. Serie II, Tomo IX, Fasc. 1

Brull, Notice sur la dynamite, sa composition et ses propriétés explosives. In -8°. 35 p. Paris, impr. Claye.

Caldera, Prof. P., Elementi di letteratura ad uso degli instituti tecnici del Regno d'Italia, conforme agli ultimi programmi ufficiali. 2 ediz. in -12. XVI, 239 pag. Torino, G. B. Paravia

Carlevaris (Comm. P.), L'aria atmosferica e le sue funzioni. In -8. 43 pag. Torino, 1869. G. B. Paravia.

Castillon, A., Prof. au collége Sainte-Barbe, Récréations chimiques. Ouvrage illustré de 34 vignettes par *H. Castelli* et faisant suite aux Récréations physiques du même auteur. 2 édit. In -18 jésus, 383 p. Paris, impr. Lahure; lib. Hachette et Co. 2 fr

Cauda, Valerio, Laboratorio di chimica docimastica presso la Scuola d'applicazione per gl' Ingegneri di Torino. Riassunto delle analisi dei minerali eseguite negli anni 1861—62—63—64—65—66—67—68 d'ordine del Governo ed a richiesta dei privati. In -8. 107 pag. Torino, 1869, stamperia Reale.

Church, A. H., The Laboratory Guide: a Manual of Practical Chemistry for Colleges and Schools, specially arranged for Agricultural Students. 2nd edit. enlarged and revised. Post 8vo. 186 pp. cloth. London, Van Voorst. 5 s. 6 d.

Collas, M., De la cristallisation du diamant, du cristal de la roche et du phosphate de chaux basique par le froid. In -8°. 8 p. Paris, impr. Walder; bureau du journal les Mondes.

Cone, A., and **W. R. John**, Petrolia; a brief History of the Pennsylvania Petroleum Region from 1859—1869. Ill. 12mo. (New-York, 1870) 652 pp. London. 14 s.

Crookes, W., and **E. Rohrig**, A practical treatise on metallurgy. Adapted from the last German edit. of „Kerl's metallurgy." Vol. III. London, Longmans. 31 s. 6 d.

Czyriansky, Prof. Dr. Emil, Chemische Theorie auf der rotirenden Bewegung der Atome basirt, kritisch entwickelt. 2. verm. Aufl. gr. 8. (46 S.) Krakau, Baumgardten. 12 Gr

Dana, J. D., Manual of Mineralogy, including Observations of Mines, Rocks, Reduction of Ores, and the Applications of the Science to the Arts. With 260 Illustrations. Designed for use of Schools and Colleges. New edition, revised and enlarged. Post 8vo. 456 pp. cloth. London, Trübner. 7 s. 6 d

Dana, J. D., and **G. J. Brush**, A System of Mineralogy. 5 edit. re-written and enlarged and illustrated with upwards of 600 woodcuts, royal 8vo. 868 pp. cloth. London, Trübner 42 s.

Dehérain et Tissandier, Eléments de Chimie. In -18 jésus. 286 p. Paris, impr. Lahure; lib. L. Hachette et Co. 3 fr.

Dragendorff, Prof. Dr. G., Materialien zu einer Monographie des Inulins. gr. 8. (III, 141 S. St. Petersburg, Röttger. $1^1/_4$ Thlr

Durand-Claye, Leon., Note sur l'épuration et l'analyse des eaux des égouts de Paris. In -8°. 12 p. Paris, impr. Cusset et Co.; lib. Dunod.

Eaux minérales du Boulon (Pyrénées Orientales) acidules, alcalines, ferrugineuses, arsénicales. Identité de composition et d'action avec celles des sources les plus importantes de Vichy, employée avec la plus grande efficacité dans toutes les maladies qui réclament l'emploi des eaux de Vichy. Petit in -8°. 32 p Montpellier, impr. Gras.

Exposé de la situation des produits chimiques dans le midi de la France, adressé à M. le président

et à MM. les mêmbres de la commission d'enquête parlementaire. In -8°. 14 p. Marseille, impr. Olive.

Flint, A., Manual of Chemical Examination of the Urin in Disease. 16mo. New-York 1870. 76 pp. cloth, London. 5 s.

Foelix, J., Gründliche Belehrung über richtiges Gallisiren oder Veredeln des Traubenmostes in nicht guten Weinjahren durch Zucker- und Wasserzusätze. Nebst 3 Tabellen, welche alle Berechnungen für Wasser- und Zuckerzusätze unnöthig machen. Ferner über Rothwein, Tresterwein, Aepfelwein etc. Für Weinproducenten, Weinhändler, Weingartenbesitzer u. Freunde des Weinstocks bearb. 2. vielf. verb. u. verm. Aufl. 8. (39 S.) Mainz (Stuttgart, Aue). 1/3 Thlr.

Förster, Dr. W., Metronomische Beiträge. No. 1 mit Hülfstafeln zur Berechnung von Volumen- und Gewichtsbestimmungen, mit Rücksicht auf die Schwankungen der Dichtigkeit des Wassers u. der Luft u. auf die unter dem Einflusse der Wärme stattfind. Veränderungen der Dimensionen der zu messenden u. zu wägenden Körper. gr. 4. (34 S.) Berlin, Moeser. 1/2 Thlr.

Frankland, Edw., Lecture Notes for Chemical Students. Vol. 1. Inorganic Chemistry. 2 nd. edit. post 8vo. 232 pp. cloth. London, Van Voorst. 4 s.

Fresenius, geh. Hof-R. Dir. Prof. Dr. **C. Remig**, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Mit einem Vorworte von *J. v. Liebig*. Mit in den Text eingedr. Holzst. u. einer farb. Spectraltf. 13. neu bearb. u. verb. Aufl. 3. Lfg. [Schluss] gr. 8. (S. XIII—XXII u. 417—482 mit 1 Chromolith. in qu. 4.) Braunschweig, Vieweg & Sohn. 2/3 Thlr. cplt. 2 2/3 Thlr.

———— Quantitative Chemical Analysis. 5 edit. By *Arthur Vacher*. 8vo. 377 pp. cloth. London (Churchill). 12 s. 6 d.

———— Traité d'analyse chimique qualitative. Traduit de l'Allem. sur la treizième édition par *C. Forthomme*; 4. édit. française. In -18 jésus. VIII, 498 pp. Paris, impr. Raçon et Co.; lib. Savy. 6 fr.

Fresenius et **Will**, Guide practique pour reconnaitre et pour déterminer le titre véritable et la valeur commerciale des potasses, des soudes, des cendres, des acides et des manganèses; avec 9 tab. de déterminations. Traduit de l'Allem. par *G. W. Bichon*. In -18 jésus. XI, 299 pp. St. Nicolas-de-Port, impr. Lacroix; Paris, lib. E. Lacroix. 2 fr. 50 c.

Gaillard, A., Du phosphate de chaux. 3. édit. In -8°. 36 pp. Périgueux, impr. Dupont et Co.

Galloway, Rob., A Manual of qualitative Analysis. 5 edit. re-written and enlarged, with plate and other illustrations. Post 8vo. 453 pp. cloth. London, Churchill. 8 s. 6 d.

Gerhardt et **Chancel**, Précis d'analyse chimique qualitative; 2. édition, par *G. Chancel*, doyen de la Faculté des sciences de Montpellier. Avec 148 fig. dans le texte. 2. tirage. In -18° jésus. III, 703 p. Corbeil, impr. Crété fils; Paris, lib. V. Masson et fils.

Gouge, H. A., New System of Ventilation. 8vo. New-York, 1870. 176 pp. London. 10 s.

Groome, W., Brief Notes on Chemistry. 8vo. (Birmingham Educational Trading Company). 54 pp. cloth. London, Simpkin. 1 s. 6 d.

———— Concise Tables for Chemical Analysis. 8vo. (Birmingham Educational Trading Company) 16 pp. cloth. London, Simpkin. 1 s. 6 d.

Grothe, Dr. Hermann, Die Brennmaterialien und die Feuerungsanlagen für Fabrik, Gewerbe und Haus. Mit Atlas. Weimar, B. F. Voigt. 4 Thlr.

Grundy, C. C., An Introduction to the Study of Chemistry; written for the people. 12mo. 108 pp. sewed. London, Simpkin. 1 s.

Guibourt, N. J. B., Histoire naturelle des drogues simples, ou cours d'histoire naturelle professé à l'école de Pharmacie de Paris. 6. édit. etc. T. 4. In -8°. 461 pp. Corbeil, impr. Crété; Paris, lib. J. B. Baillière et fils.

Guthe, Dr. H., Bibliotheca historico-naturalis, physico-chemica et mathematica od. system. geord. Uebersicht der in Deutschland u. dem Auslande auf dem Gebiete der ges. Naturwissenschaften und der Mathematik neu erschienenen Bücher. 19. Jahrg. 2. Heft. Juli—December 1869. gr. 8. (II und S. 80—213.) Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag. 1/3 Thlr.

Hager, Dr. H., Erster Unterricht der Pharmaceuten. 2. verm. u. verb. Aufl. Chemisch-pharmaceutischer Theil. In 99 Lectionen. Mit 185 in den Text gedr. Holzschn. gr. 8. (XII, 528 S.) Berlin 1871, Springer's Verlag. 3 1/2 Thlr.

Hammerschmid, Dr. Joh., Rundschau im Gebiete der Naturwissenschaften 2. (Titel-) Aufl. gr. 8. (XVI, 291 S.) Wien 1863, Czermak. 1 Thlr.

Handbuch der chemischen Technologie von *P. A. Bolley*. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 2. Bd. 1. Gruppe. *Ph. Schwarzenberg*, Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden. 2 Lfg. 2 Thlr.

Hart, Rev. H. M., Elementary Chemistry. Post 800. pp. 296, cloth, London, Cassell. 3 s. 6 d.

Hanenschild, P. G., Ueber hydraulische Magnesia-Kalke und deren Vorkommen u. Anwendung in Oesterreich. [Aus den Sitzungsber. der K. Akad. der Wiss.] Lex. 8. (6 S.) Wien, Gerold's Sohn. 1 1/2 Gr.

Hellmuth's, J. H., Elementar-Naturlehre für Lehrer an Seminarien und Volksschulen sowie zum Schul- und Selbstunterricht. 17. Aufl. Methodisch und durchaus neu bearbeitet von Prof. *E. Reichert*. Mit zahlreichen in den Text eingedr. Holzschn. 2. Hälfte. gr. 8°. (XX u. S. 289—544. mit 1 Chromolith.) Braunschweig, Vieweg & Sohn. à 2/3 Thlr.

Henneberg, Prof. Dr. **W.,** Neue Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer. Physiol.-chemische Untersuchungen mit besond. Berücksichtigung der Bedürfnisse der Landwirthschaft, ausgeführt auf der Versuchsstation Weende-Göttingen. 1. Heft. Unters. über die Respiration des Rindes und Schafes nebst einer methodolog. Einleitung. Mit 3 lithogr. Tafeln den Pettenkofer'schen Respirationsapparat darstellend (in qu. 4 und qu. Fol.). gr. 8. (LXXVIII u. S. 1—188.) Göttingen, Deuerlich. 1⅓ Thlr.

Isambert, Cours de chimie, contenant 56 fig., précédé d'une préface de *M. H. St.-Claire Deville.* In -12. 143 pp. St. Cloud, impr. Ve. Belin; Paris, lib. Belin. 1 fr. 50 c.

Jacobsen, Dr. **E.,** Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlich geordnete Mittheilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen u. industr. Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate u. Literatur. 8. Jahrg. 1869, 2. Halbjahr. gr. 8. (X, 172 S.) Berlin, Gärtner. ⅔ Thlr.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Unter Mitwirkung von *Th. Engelbach, Al. Naumann, W. Städel* herausg. von *Ad. Strecker.* Für 1868. 2. u. 3. Heft. gr. 8. Giessen, Ricker. à 2⅔ Thlr. Jahrg. 1868 cplt. 6 Thlr.

Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacognosie, Pharmacie und Toxicologie, hersg. von Med.-R. Prof. Dr. *Wiggers* u. Prof. Dr. *A. Husemann.* Neue Folge des mit Ende 1865 abgeschloss. Canstatt'schen Jahresberichtes. 4. Jahrg. 1869. [Der ganzen Reihe 29. Jahrg.] gr. 8. (568 S.) Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag. 2 Thlr. 24 Gr.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie. Für 1869. Hrsg. von Prof. Dr. *Johs. Rud. Wagner.* 15. Jahrg. Mit 57 eingedruckten Holzschn. gr. 8. (XV, 832 S.) Leipzig, O. Wigand. 4 Thlr.

Johnson, W., Préceptes de chimie agricole, à l'usage des jeunes fermiers. Traduits de l'anglais, d'après la 5. edit. par *Louis Léonzon,* agriculture à la ferme de la Poule. In -8⁰. 145 pp. Paris, impr. et lib. V. Bouchard-Huzard. 2 fr. 50 c.

Jullien, C. E., La chimie nouvelle, ou le Crassier de la nomenclature chimique de Lavoisier. In 8⁰. 144 p. Lille, impr. Danel; Paris, lib. J. Baudry.

Kaleniczenko, Jean de, Notes sur la propylamine et les produits organiques qui la contiennent, huile et extrait de foie de morue et de leur utilité comparative en médecine. In -8⁰. 82 p. Paris, impr. Berthelemy et Co.; lib. J. B. Baillière et fils.

Kaeppelin, D., Die Bleicherei u. Appretur der Wollen- u. Baumwollenstoffe. Autorisirte deutsche Bearbeitung von Priv.-Doc. Dr. *M. Reimann.* Mit 6 lith. Fig.-Taf. (in qu. Fol.) hoch 4. (25 S.) Berlin, Grieben. 1 Thlr.

—— De l'alizarine artificielle et de son avenir dans l'industrie des toiles peintes. In -8⁰. 8 pp. St. Nicolas-de-Port (Meurthe), impr. Lacroix.

—— Chimiste-manufacturier; un chapitre sur la teinture. In -8⁰. 6 pp. St. Nicolas-de-Port (Meurthe), impr. Lacroix; Paris, lib. Lacroix. 1 fr.

Kerpely, A. K., Bericht über die Fortschritte der Eisentechnik im Jahre 1867. 4. Jahrgang. Leipzig, Felix. 4 Thlr. 20 Gr.

King, C. W., The Natural History of Precious Stones and of the Precious Metals. 12mo. 374 pp. cloth. (Bohn's Illustr. Library.) London, Bell & C. 6 s.

Knapp, Fr., Traité de chimie technologique et industrielle. Traduit sur la 3. édition allem. sous la direction *P. E. Mérijot* et *A. Debize.* T. 1^er^. Fascicules 1 et 2. Cusset et Co.; lib. Dunod.

Kohlrausch, Prof. **T.,** Leitfaden der practischen Physik zunächst für das physik. Practicum in Göttingen. gr. 8. (XXXI, 123 S.) Leipzig, Teubner. 1 Thlr.

Kolbe, Prof. Dr. **Herm.,** Ueber den Zustand der Chemie in Frankreich. [Aus dem Journ. f. prkt. Chemie.] gr. 8. (14 S.) Leipzig, Barth. gratis

Laborde, J. V., Recherches expérimentales sur l'action physiologique et thérapeutique des composés de potassium et du bromure de potassium en particulier. In -8⁰. 30 pp. Paris, impr. Cusses et Co.; lib. Adrien Delahaye.

Landais, E., Industrie métallurgique, Admissions en franchise temporaine. Paris, impr. A. Chaix et Co.

Landgrebe, Die Mineralogie der Vulkane. gr. 8. (V, 396 S.) Cassel, Luckhardt'sche Verlagshandlung. 2⅓ Thlr.

Langhans, Lehr. Dr. **H. W.,** Chemische Analysen des Trink- und Flusswassers von Fürth. Ein Beitrag zur Characterisirung der Wasserverhältnisse Fürth's. Mit 2 lith. (u. color.) Taf. (in 4 und hoch 4.) gr. 8. (49 S.) Fürth, J. L. Schmidt's Verlag. ½ Thlr.

Lebaigue, Observations sur la préparation, les propriétés physiques et chimiques du chloral et de ses composés. In -8⁰. 13 pp. Paris impr. Renou et Maulde.

Lebaigue, Sur la présence du manganèse dans les vins et sur la falsafication qui peut en résulter. In -8⁰. 7 pp. Paris, impr. Renou et Maulde.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 51. **Chemisches Central-Blatt.** 21. December 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgang ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

***C. Marignac**, Die spec. Wärmen, Dichtigkeiten u. Ausdehnungen einiger Lösungen. *(Arch. sc. phys.* [2] *XXXIX. 217.)* — **G. Th. Gerlach**, Zusammenstellung der spec. Gewichte, welche den einzelnen Graden der allgemeinen Aräometerscala entsprechen. *(Polyt. Journ. CXCVIII. 313.)* — ***C. Tuchschmidt**, Ueber den Einfluss der Temperatur auf das moleculare Drehungsvermögen einiger circular-polarisirenden Substanzen (Rohrzucker, Invertzucker, Kampfer, Weinsäure). *(J. pr. Ch.* [2] *II. 235.)* — **N. Bunge** hat die Untersuchungen über die *Elektrolyse einiger chemischen Verbindungen* (C.-Bl. 1870. 526) fortgesetzt. Die Metallabkömmlinge der Mercaptane werden zersetzt wie die Thiosäuren, Natriumphenylmercaptan giebt (Wasserstoff und Natron, und) Phenyldisulphid; ähnlich verhalten sich nach vorläufigen Versuchen das Natriumamyl- u. -äthylmercaptan. Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium (KHS) giebt am — Pol H, am + Pol H_2S und S; die Verbindung zerlegt sich also Anfangs in Kalium und Wasserstoffdisulphür, das in S und H_2S zerfällt. Diese Reaction macht es wahrscheinlich, dass auch das Aetznatron oder Aetzkali bei der Elektrolyse Wasserstoffsuperoxyd geben. Die sich am + Pol ausscheidende Gruppe erscheint demnach Anfangs als ein zusammenhängendes Ganzes und die Alkohole werden durch den galvanischen Strom analog den Säuren zersetzt. Die Sulphoverbindungen sind gegen den elektrischen Strom sehr beständig; das sulphobenzoësaure und das isäthionsaure Kali geben am + Pol Wasserstoff, am — Pol hauptsächlich Sauerstoff und freie Säure. Aus dem trichlormethylschwefelsauren Kali, CCl_3SO_2OK, erhielt Vf., wie schon früher KOLBE, am + Pol: O, CO_2, Cl, SH_2O_4, $ClKO_4$. Dieses Verhalten, gegenüber der Beständigkeit der Isäthionsäure, $\left\{\begin{matrix}C_2H_4(OH)\\SO_2(OH)\end{matrix}\right.$, und der leichteren Zersetzbarkeit der Schwefelweinsäure, macht es wahrscheinlich, dass die Trichlormethylschwefelsäure und die Methylschwefelsäure eine der Schwefelsäure, $SO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ entsprechende Structur besitzen, nämlich $SO\left\{\begin{matrix}OCCl_3\\OH\end{matrix}\right.$ und $SO\left\{\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix}\right.$. *(Ber. ch. Ges. III. 911.)* — ***H. C. Sorby**, Anwendung des Spectroskops zu technischen Untersuchungen etc. Schluss. *(Polyt. Journ. CXCVIII. 313.)* — **H. Credner**, Ueber gewisse Ursachen der Krystallverschiedenheiten des kohlensauren Kalks. *(J. pr. Ch.* [2] *II. 292; C.-Bl. 1870. 405.)* — **A. de Negri**, Selbstthätiger (nach BUNSEN modificirter) Apparat zum Messen der Dichte von Gasen. *(Ber. ch. Ges. III. 913.)*

Ad. Lieben giebt an, dass das Endproduct der *Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol* nicht Chloral, sondern Chloralalkoholat, und die Behandlung des Rohproductes mit Schwefelsäure kein blosses Reinigungsverfahren ist, wie man glaubt, sondern eine Spaltung des Chloralalkoholates herbeiführt. Das gewonnene Chloralalkoholat, $C_2HCl_3\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}\right.$ (gef. 24,7 p. c. C und 3,62 H, ber. 24,81 C und 3,62 H) schmolz bei 46°, siedete bei 114—115°, löst sich zwar in wenig Wasser, aber viel langsamer als das Chloralhydrat. Es giebt die

Jodoformreaction, wobei man erst mit Kali erwärmen und dann Jod eintragen soll. Aus der conc. wässrigen Lösung lässt es sich durch Chlorcalcium als eine Schicht abscheiden, die bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrt. Dampfdichte gef. 3,68 (bei 157°) und 3,49 (bei 198°), ber. 6,68; das Chloralalkoholat zerlegt sich also in höherer Temperatur, was auch bei der Destillation wahrgenommen wird. Möglicher Weise entsteht das Chloralalkoholat aus dem Trichloracetal: $C_2HCl_3\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + HCl = C_2HCl_3\begin{cases}OC_2H_5\\OH\end{cases} + C_2H_5Cl$. Die Menge des gebildeten Chloräthyls (und der Substitutionsproducte) war geringer, als man sie erwarten darf, weshalb Vf. annimmt, dass es sich zum Theil mit dem Alkohol zu Aether umsetzt und dieser weiter in Dichloräther verwandelt wird. Dieser könnte dann mit Alkohol den Aethoxylchloräther bilden, der mit dem Monochloracetal isomer und vielleicht identisch ist. *(Ber. ch. Ges. III. 907.)* — **F. Springmühl** hat bei der *Darstellung von Chloralhydrat* mit Vortheil einen Zusatz von Jod angewendet (0,5 Grm. auf 250 Grm.). Der Alkohol entfärbt sich beim Einleiten von Chlor rasch wieder und war nach 12stündigem Einleiten von Chlor bei vollem Tageslichte gesättigt. Das Product wurde mit Aetzkalk neutralisirt u. dann destillirt; bei 72° ging Jodäthyl über, bei 110—115° das Chloralhydrat, das krystallisirt und sublimirt wurde; es enthielt kein Jod mehr. Die Ausbeute betrug 90—96 p. c. des Alkohols. *(Polyt. C.-Bl. 1870. 1584.)* — **E. Erlenmeyer** hat früher gezeigt, dass *die Säuren, welche bei der Oxydation des Gährungsbutylalkohols durch chroms. Kali und Schwefelsäure entstehen,* Isobuttersäure (in der Kälte), oder (bei Oxydation in der Wärme) ein Gemenge von Isobuttersäure und Essigsäure sind. Weitere, in Gemeinschaft mit C. Grünzweig vorgenommene Versuche ergaben, dass sich die Isobuttersäure vollständig zu Essigsäure oxydiren lässt, nach $C_4H_8O_2 + O_6 = 2CO_2 + 2H_2O + C_2H_4O_2$ (gef. 98,4 und 100,4 p. c. CO_2, ber. 100 CO_2). Hierdurch unterscheidet sich die Isobuttersäure von der Normalbuttersäure, welche bei der Oxydation keine kohlenstoffärmeren Fettsäuren liefert (Veiel). *(Ber. ch. Ges. III. 897.)* — **E. Erlenmeyer** betrachtete den Gährungsamylalkohol nicht als einen normalen, sondern als einen Isoalkohol der Quintangruppe $CH_3—CH)CH_3)—CH_2—CH_2.OH$, weil die aus dem Isobutylcyanür dargestellte Säure $C_5H_{10}O_2$ in allen wesentlichen Eigenschaften u. in ihren Salzen mit der durch Oxydation dargestellten *Baldriansäure* (isobutylirte Ameisensäure, pseudopropylirte Essigsäure) übereinstimmte. Ferner ergab sich, dass sowohl der Amylalkohol, welcher oxydirt worden war, als die aus ihm erhaltene Baldriansäure, sowie die aus Isobutylcyanür entstandene Säure optisch inactiv waren. Nun hat aber Stalmann *(Ann. Ch. Pharm., CXLVII. 131.)* angegeben, dass das Barytsalz der Baldriansäure aus der Baldrianwurzel leicht in grossen Blättern krystallisire, das Barytsalz einer durch Oxydation von Gährungsalkohol erhaltenen Säure dagegen unkrystallisirbar ist, während die vom Vf. untersuchten Baldriansäuren ein leicht krystallisirendes Barytsalz lieferten. Vf. hat daher mit C. Hell Baldriansäuren verschiedenen Ursprungs untersucht u. Folgendes gefunden. Die Baldriansäure aus der Baldrianwurzel ist optisch inactiv und chemisch identisch mit der Säure aus inactivem Alkohol und Isobutylcyanür; alle drei liefern ein leicht krystallisirendes Barytsalz. Die S. aus activem Alkohol, sowie die durch Oxydation von Leucin erhaltene ist optisch activ, hat eine etwas grössere Dichte und einen etwas niedrigeren Siedepunkt, wie die inactive, und bildet ein zu einem amorphen Glase eintrocknendes Barytsalz. Die optisch active S. wird zwar nicht durch Erhitzen für sich, wohl aber durch Erhitzen mit einigen Tropfen Schwefelsäure auf 200° unter theilweiser Verkohlung in eine optisch active Säure verwandelt, die aber die sonstigen Eigenschaften der activen S. noch besitzt, namentlich ein amorphes Barytsalz liefert. Dies scheint dafür zu sprechen, dass die active S. und die daraus erhaltene inactive eine andere Constitution besitzen, als die ursprünglich inactive. Es scheint ferner dieselbe chemische Substanz unter verschiedenen Verhältnissen optisch activ oder inactiv sein zu können, so dass von einer Verschiedenheit im optischen Verhalten nicht unbedingt auf eine Verschiedenheit in der chem. Constitution geschlossen werden kann. Vf. ist auch der Ansicht, dass der inactive Amylalkohol, welchen Chapman *(C.-Bl. 1870. 306)* durch Destillation von activem über Natronhydrat oder Chlorcalcium erhielt, noch chemisch identisch mit dem activen u. isomer mit dem ursprünglich inactivem gewesen ist. Wenn die active Baldriansäure eine andere Constitution besitzt, als die ursprünglich inactive, so kann sie nach den Untersuchungen von Lieben *(C.-Bl. 1870. 546)* nicht die Normalbaldriansäure sein; die active S. könnte nur entweder Trimethylessigsäure oder Methyläthylessigsäure sein. *(Ber. ch. Ges. III. 899.)* — **A. Geuther** und **O. Froelich**, Die flüchtigen Säuren des Krotonöles. *(Jen. Ztschr. VI. 46; Ztschr. Ch. [2] VI. 549; C.-Bl. 1870. 18.)*

L. Carius hat *Aether der Aethylsulphonsäure* untersucht. Es wurde äthylsulphonsaures Natrium nach Strecker aus Jodäthyl und schwefligsaurem Natrium dargestellt, die Lösung mit schwefelsaurem Kupfer ausgefällt, der Rest Jod durch schweflige Säure und schwefelsaures Silber entfernt, die Lösung mit einer der Menge des äthylsulphonsauren Salzes entsprechenden Menge Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und die Lösung durch Bariumhydrat von der Schwefelsäure befreit. Das vollständig trockne Salz wurde dann mit Phosphorchlorid in Aethylsulphonchlorid verwandelt, das sich vom

Phosphoroxychlorid durch Destillation trennen liess. Das Aethylsulphonchlorid siedete bei 177,5° (corr.) und zersetzte sich beim Aufbewahren im geschlossenen Rohre nicht, während früher *(Ann. Ch. Pharm. CXI. 100)* aus äthylschwefliger S. (Mercaptan) u. Phosphoroxychlorid erhaltenes Aethylsulphonchlorid (aus unbekannter Ursache) allmälig in schweflige S. und Chloräthyl zerfiel. Gef. 27,80 und 27,42 p. c. Cl und 24,91 S, ber. nach $SC_2H_5O_2Cl$ 27,63 Cl und 24,90 S. Das Aethylsulphonchlorid setzt sich mit wasserfreiem Aethylalkohol beim Erhitzen im geschlossenen Rohre in Aethylsulphonsäureäther, etwas schwefligsaures Aethyl, Chloräthyl u. schweflige S. um; mit reinem Aether findet dieselbe Reaction bei 150° statt. Um den *Aethyläther der Aethylsulphonsäure* darzustellen, wurde eine ätherische Lösung des Chlorids allmälig mit der zugehörigen Menge des in viel Alkohol gelösten Natriumalkoholats versetzt und die Mischung einen Tag in der Kälte stehen gelassen u. Aether und Alkohol abdestillirt; dann ging bis 200° (bei Methyläther bis 180°) eine Flüssigkeit ohne constanten Siedepunkt über, hierauf der Aethylsulphonäther bei 220° (der Methyläther bei 210°) und im Destillationsgefässe blieb ein dicker, verkohlender Rückstand. Das mittlere Destillat enthielt wahrscheinlich Schwefligsäureäther, denn beim Stehen mit Wasser roch es nach schwefliger S. und setzte mit Bariumhydrat etwas schwefligs. Barium ab. Der durch Fractioniren gereinigte Aethylsulphonsäureäther, $S(C_2H_5)_2O_3$, ist eine farblose, nicht sehr dünne Flüssigkeit, riecht dem schwefligsauren Aethyl ähnlich und löst sich nicht in Wasser (gef. 34,49 p. c. C und 7,44 H, 23,32 und 23,27 S; ber. 34,78 C, 7,25 H, 23,19 S). Siedep. 213,4° (corr.); Dichte bei 20,4° 1,1508, bei 0° 1,1712. Zersetzt sich mit Wasser langsam in Aethylsulphonsäure (u. etwas Schwefels.), mit Barytwasser bei gelindem Erwärmen in äthylsulphonsaures Barium $(SC_2H_5O_3)_2Ba + OH_2$ (gef. 17,15 p. c. S und 36,78 Ba, ber. 17,16 S und 36,73 Ba), wodurch er sich vom schwefligsauren Aethyl unterscheidet, das bei diesen Zersetzungen schweflige S. liefert. Beim Erhitzen mit Ammoniak in alkoholischer Lösung geht der Aethylsulphonsäureäther über in *äthylsulphonsaures Aethylammonium*, $SC_2H_5(NH_3.C_2H_5)O_3$, das über Schwefelsäure zur Krystallmasse eintrocknet und beim Erwärmen mit Barytwasser Aethylamin entwickelt. Der *Aethylsulphonsäure-Methyläther*, $S(C_2H_5,CH_3)O_3$, konnte nicht rein erhalten werden. Er bildet eine bei 197,5—200,5 siedende farblose, dem Aethyläther ähnlich riechende Flüssigkeit, die sich gegen Wasser wie der Aethyläther verhält (gef. 30,24 p. c. C, 6,71 H, 25,18 S; ber. 29,03 C, 6,45 H und 25,80 S). Das vom Vf. früher dargestellte schwefligsaure Aethyl-Amyl erwies sich wesentlich als *äthylsulphonsaures Amyl. (J. pr. Ch. [2] II. 262.)* — **L. Carius** hat ferner die *Dichtigkeit und die Ausdehnung des äthylsulphonsauren Aethyls* (letztere im Dampf constant siedender Flüssigkeiten) bestimmt u. mit denen des schwefligsauren Aethyls verglichen. Es ergab sich dabei Folgendes:

Grad	Vol.	Diff.	Grad	Vol.	Diff.	Grad	Vol.	Diff.	Grad	Vol.	Diff.
0	1,0000	0,0211	80	1,0868	0,0243	0	1,0000	0,0179	100	1,0958	0.0218
20	1,0211	0,0212	100	1,1111	0,0266	20	1,0179	0,0185	120	1,1176	0,0232
40	1,0423	0,0217	120	1,1377	0,0291	40	1,0364	0,0190	140	1,1408	0,0247
60	1,0640	0,0228	140	1,1668	0,0324	60	1,0554	0,0197	160	1,1655	0,0264
80	1,0868		160	1,1992		80	1,0751	0,0207	180	1,1919	0,0283
			161,3	1,2014		100	1,0958		200	1,2202	
									213,4	1,2404	

Dichte bei 12,70 1,0926, bei 0° 1,1063.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen ergaben sich die *specifischen Volume* des schwefligsauren Aethyls zu 149,87 (ber. 149,74), für das äthylsulphonsaure Aethyl zu 146,15 (ber. 146,06), also erheblich verschieden. Es ergiebt sich aber weiter, dass das Schwefelatom im äthylsulphonsauren Aethyl mit kleinerem spec. Vol. enthalten ist, als im schwefligsauren Aethyl. H. Kopp hat unter der Voraussetzung des spec. Vol. von C = 12, H = 5,5, O (im Radical) = 12,2, *O* (ausserhalb des Rad.) = 7,8 u. S = 22,6 das spec. Vol. des schwefligs. Aethyls $C_4H_{10}SO\mathit{O}_2$ zu 149,4 berechnet, nimmt man für das äthylsulphonsaure Aethyl die Formel $C_4H_{10}SO_2\mathit{O}$ an, so ergiebt sich für das spec. Vol. des Schwefelatoms 14,9. Im Schwefelkohlenstoffe fand H. Kopp das spec. Vol. des Schwefelatoms 28,7, im schwefligs. Aethyl und Mercaptan 22,6; H. L. Buff bestimmte es im Schwefelsäureanhydrid zu 12 (letztere Zahl giebt Vf. jedoch nicht Anlass zur Aufstellung eines vierten spec. Volumen für das Schwefelatom). Nimmt man mit Buff an, der Schwefel besitze in seinen dreierlei Verbindungsverhältnissen die Valenzen S'', S^{IV}, S^{VI}, so ergiebt sich für die in Rede stehenden Aether die Formel

$$S\begin{cases}=O\\ -OC_2H_5\\ -OC_2H_5\end{cases} \qquad\qquad S\begin{cases}=O\\ =O\\ -C_2H_5\\ -OC_2H_5\end{cases}$$

schwefligs. Aethyl äthylsulphons. Aethyl

(a. a. O. 279.) — **F. A. Falk** hat die *Oxamylsulphonsäure*, $C_5H_{10}(HO).SO_2.HO$, (Amyli-

säthionsäure) dargestellt, indem er Amylenchlorhydrin (aus Amylen und Unterchlorigsäurehydrat) bei 120° in Gegenwart von Wasser auf schwefligsaures Natrium einwirken liess. Das Product wurde vom Amylenchlorhydrin durch Destillation befreit, mit Schwefelsäure und Alkohol behandelt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit schwefelsaurem Silber und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt und aus der Säure endlich das Barytsalz dargestellt; da dieses schlecht krystallisirte, wurde es in das Kupfersalz verwandelt und dieses umkrystallisirt. Die Säurelösung, welche aus dem Kupfersalze durch Schwefelwasserstoff erhalten wird, zersetzt sich in der Kälte nicht, wohl aber beim Erwärmen unter Abspaltung von Schwefelsäure. Ihre Salze sind krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und auch löslich in Alkohol; ihre Lösungen lassen sich ohne Zersetzung abdampfen; das Silbersalz aber scheidet schon in der Kälte, schneller beim Kochen, metallisches Silber ab. Trocken erleiden die Salze bei stärkerem Erwärmen, das Kupfersalz schon wenig über 100°, Zersetzung unter Entwickelung übelriechender Dämpfe. Die Säure ist einbasisch. Das Natriumsalz, $C_5H_{10}(HO)SO_2NaO$, durch Neutralisiren der Säure mit Soda erhalten, bildet weisse dünne, sehr leicht lösliche und zerfliessliche Blättchen (gef. 29,04 p. c. C, 5,41 H, 13,03 und 13,01 Na; ber. 31,58 C, 5,79 H, 12,11 Na). Das Ammoniumsalz bildet nach dem Eindampfen eine zähe gelbliche, über Schwefelsäure amorph erstarrende Masse. Das Calciumsalz bildet zarte dünne, in Wasser leicht lösliche Blättchen (gef. 10,82 p. c. Ca und 17,36 S; ber. 10,70 Ca und 17,11 S). Das Bariumsalz löst sich sehr leicht in Wasser, auch in Alkohol, bildet weisse, sehr kleine Blättchen, verträgt eine Temperatur von 120—125°, zersetzt sich aber bei 130° (gef. 28,98, ber. 29,09 p. c. Ba). Das Kupfersalz, mit $2H_2O$, krystallisirt in blassblauen, zarten, dünnen Blättchen und löst sich in Wasser und in Alkohol leicht mit grüner Farbe (gef. 25,2 p. c. C, 25,57 C und 6,66 H, 13,35 Cu, 13,62 S; ber. 25,57 C, 6,39 H, 13,51 Cu und 13,63 S). Das Bleisalz krystallisirt schwer und ist dem Bariumsalze ähnlich. Um aus dem Ammoniumsalze die Amidoamylsulphonsäure zu erhalten, wurde dasselbe allmälig auf 150° erhitzt; bei 134° begann Entwickelung von Wasser (kein Ammoniak), das Salz wurde dann braun und flüssig, erstarrte beim Erkalten, zerfloss aber wieder an der Luft. Die alkoholische Lösung hinterliess eine amorphe Masse, die gleichfalls an der Luft zerfloss und allmälig nadelförmige Krystalle bildete, in welchen nach dem Umkrystallisiren 23,36 p. c. S gefunden wurden, während $C_5H_{13}NSO_3$ nur 19,16 p. c. S verlangt. Gegen Phosphorchlorid verhält sich die Oxamylsulphonsäure wie die Isäthionsäure *(a. a. O. 272.)* — **L. Carius** bemerkt hierzu, dass die von Falk erhaltene Oxamylsulphonsäure von der von Schwarz *(C.-Bl. 1870. 499)* aus Amylalkohol und Schwefelsäureanhydrid dargestellten verschieden zu sein scheint. *(a. a. O. 278.)*

C. Liebermann hat das *Naphtazarin* näher untersucht, welches Roussin durch Erhitzen von Dinitronaphtalin mit Zink und Schwefelsäure auf 200° erhielt und für Alizarin angesehen hatte. Man erhitzt in einer 2 Liter fassenden Schale 400 Grm. Schwefelsäure, der 40 Grm. rauchende zugesetzt sind, auf 200° und trägt 40 Grm. Dinitronaphtalin in Portionen von 5 Grm. ein, abwechselnd mit kleinen Mengen Zink (im Ganzen 10—15 Grm.). Die Temperatur darf nur wenige Grade über 200° steigen und soll nicht unter 195° sinken. Die Reaction ist zu Ende, wenn sich eine Probe der Flüssigkeit in kochendem Wasser mit violetter Farbe löst und das Filtrat beim Erkalten schleimige Farbstoffflocken absetzt. Man kocht mit 1600 Grm. Wasser auf und filtrirt heiss; eine dabei meist in bedeutender Menge entstehende schwarze Substanz giebt bei wiederholtem Auskochen noch mehr Farbstoff. Der gallertartige Farbstoff wird gut ausgewaschen, getrocknet und in einem grossen Porcellantiegel sublimirt, wobei ein Theil verkohlt; bei niederer Temperatur erhält man nur kleine rothbraune Krystalle, bei etwas höherer erhält man lange Nadeln von lebhaftem grünen Metallglanze, häufig in federbartähnlichen Formen. Die Ausbeute ist sehr gering. Das N. zeigt noch in vielen anderen Reactionen, in seinen farbigen Niederschlägen, dem Anfärben von Beizen, sowie Lösungsmitteln gegenüber eine gewisse Familienähnlichkeit mit dem Alizarin, nur sind die Farbentöne der Verbindungen, namentlich des sublimirten N., von denen des Alizarins verschieden. Baryt- und Kalkwasser geben schön violetblaue Niederschläge, Thonerde einen carmoisinrothen, Bleiessig einen blauen, Eisenoxyd einen schwarzen. Ammoniak löst das N. mit himmelblauer, bei längerem Stehen röthlich violett werdender Farbe; conc. Schwefelsäure giebt in der Kälte eine prachtvoll fuchsinrothe Lösung, aus der Wasser rothe Flocken fällt. In kochendem Wasser löst es sich nur schwer, in Alkohol leichter mit rother Farbe; krystallisirt gut aus Alkohol. Das N., $C_{10}H_6O_4$, ist Dioxynaphtochinon, $C_{10}H_4\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\ O_2\end{matrix}\right.$. Aus welchem der beiden isomeren Dinitronaphtaline das N. entsteht, ist nicht nachgewiesen; Verf. verwendete ein Gemenge beider. — Nach Prasor entsteht ein dem N. ähnlicher, vielleicht mit ihm identischer Farbstoff durch Erhitzen von Dinitronaphthalin mit Schwefelsäure allein, aber bei bedeutend höherer Temperatur. Die Schwefelsäure würde also in höherer Temperatur die Nitrogruppen eliminiren, wie umgekehrt die Salpetersäure den Schwefelsäurerest (Pikrinsäure aus Phenolsulphosäure, Dinitronaphtol aus Naphtolsulphosäure); die Wirkung des Zinks beruht dann darauf, dass sich die reducirten Nitrogruppen leichter entfernen lassen; beim Dinitronaphtalin geht aber

die Reduction, nach der geringen Menge des verbrauchten Zinks zu schliessen, vielleicht bloss bis zur Nitrosogruppe. Darnach darf es nicht auffallen, dass bei Entstehen des N. neben der Reduction eine Oxydation stattfindet, welche 2 Wasserstoffatome des Naphtalinkerns in Hydroxyl überführt. *(Ber. ch. Ges. III. 905.)* — **W. Dittmar** u. **Aug. Kekulé** haben eine *aromatische Glykolsäure* (Oxymethyl-Phenylameisensäure), $ЄH_4\begin{cases}ЄH_2.ΘH\\ЄΘ.ΘH\end{cases}$, dargestellt, indem sie in die Seitenkette derjenigen der drei Toluylsäuren, welche der Terephtalsäure entspricht (Tere-Toluylsäure) Brom einführten und dieses durch Hydroxyl ersetzten. Die Tere-Toluylsäure erhält man am leichtesten aus dem Kampher-Cymol; dieses, nach Pott mittels Schwefelphosphor dargestellt, wurde durch längeres Kochen mit Salpetersäure oxydirt, wobei neben Toluylsäure und etwas Nitrotoluylsäure fast immer auch Terephtalsäure gebildet wurde. Gleichzeitig entsteht eine beträchtliche Menge von Essigsäure, woraus mit ziemlicher Sicherheit folgt, dass das Cymol normales Propyl und nicht Isopropyl enthält. Die Toluylsäure trennt man von der Terephtalsäure am besten so, dass man die Toluylsäure mit Aether auszieht, die Lösung verdunstet u. die Säure dann mit Wasserdampf destillirt. Versuche zur Darstellung der Chlormethyl-Phenylameisensäure gaben unbefriedigende Resultate. Die entsprechende bromirte Säure dagegen erhält man, wenn man zu der in einem langhalsigen Kolben auf 160—170° erhitzten Säure etwas mehr als die theoretische Menge Brom in langsamem Strome saugt. Das Rohproduct tauscht schon beim Kochen mit Alkalien oder mit Barytwasser Brom gegen den Wasserrest aus. Die Oxymethyl-Phenylameisensäure löst sich in heissem Wasser sehr leicht und auch in kaltem Wasser leichter als die Toluylsäure, ihr Schmelzpunkt liegt etwas höher als der der Toluylsäure, sie sublimirt in federartig gruppirten Nadeln. Ihr Barytsalz ist verhältnissmässig leicht löslich, das Silbersalz kann durch Fällung erhalten werden. *(Ber. chem. G. III. 894.)*

E. Erlenmeyer hat *substituirte Guanidine*, und zwar Phenylg., Tolylg., Methylg. dargestellt durch Erhitzen von Cyanamid mit salzsaurem Anilin, salzs. Toluidin und salzs. Methylamin in alkoholischer Lösung, von diesen zunächst die Platindoppelsalze und dann einige andere Salze dargestellt. Das Methylguanidin zeigte in seinen chemischen Eigenschaften keine Verschiedenheit vom Methyluramin, doch stimmen die Beobachtungen von v. Kobell über die Krystallform des Platinsalzes (klinorhombisch) weder mit den Angaben von Senarmont (Rhomboëder) noch mit denen von Dessaignes (Prismen) überein. *(Ber. ch. Ges. III. 896.)* — **H. Vohl** hat zwei neue *Verbindungen des Nicotins mit Zink- und Cadmiumchlorid* dargestellt. Versetzt man eine weingeistige Nicotinlösung mit einer neutralen weingeistigen Lösung von Zinkchlorid, so entsteht sofort ein Niederschlag von bas. Zinkchlorid und Zinkoxydhydrat; bei vorsichtigem Zusatze von Salzsäure löst sich dieser und die Lösung setzt bald farblose, stark glänzende Tafeln und Säulen ab, $Є_{10}H_7N,HCl,ZnCl + 4HO$, die häufig zu farrenkrautähnlichen Massen gruppirt sind. Das Salz ist luftbeständig, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol von 80 p. c., krystallisirt am besten aus einer siedenden Lösung in 80 procentigen Alkohol, löst sich fast gar nicht in absolutem Alkohol und in Aether, riecht schwach nach Nicotin, reagirt schwach sauer und verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure oder bei 100°. Man erhält das Salz auch durch Mischen conc. weingeistiger Lösungen von salzs. Nicotin und Zinkchlorid (gef. 16,05 p. c. HO; im trocknen Salze gef. 32,02 p. c. C, 4,58 H, 7,21 N, 38,66 Cl, 17,12 Zn; ber. 32,35 C, 4,31 H, 7,55 N, 38,34 Cl und 17,45 Zn). Das Nicotincadmiumchlorid, $Є_{10}H_7N,HCl,CdCl + 2HO$, wird in derselben Weise erhalten, krystallisirt aus Weingeist in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln und Säulen, löst sich leicht in Wasser und in 80 proc. Weingeist, nicht in Aether, färbt sich an der Luft allmälig rothbraun (gef. 7,84, ber. 7,93 p. c. HO; gef. 28,51 p. c. C, 4,01 H, 6,32 N, 34,33 Cl und 25,74 Cd; ber. 28,72 C, 3,83 H, 6,70 N, 33,95 Cl u. 26,80 Cd). *(J. pr. Ch. [2] II. 331.)* — **A. Emmerling** und **C. Engler** haben die *Synthese des Indigoblaus*, $Є_{16}H_{10}N_2Θ_2$, u. zwar, indem sie dem Mononitroacetophenon, $Є_8H_7NΘ_3$, Wasser entzogen u. es dann noch ohne Wasserstoffaufnahme reducirten, ausgeführt. Das Acetophenon, $Є_6H_5—ЄΘ—ЄH_3$, bildet zwei Mononitroderivate, $Є_6H_5\begin{cases}NΘ_2\\ЄΘ.ЄH_3\end{cases}$, ein krystallinisches, das kein Indigblau bildet (wahrscheinlich die Paraverbindung) und ein syrupförmiges, welches das Indigblau lieferte (und deshalb die Metaverbindung ist). Die krystallinische Verbindung erhält man, wenn man Acetophenon unter Abkühlung in rothe rauchende Salpetersäure einträgt und die Masse noch 8—10 Min. in kaltes Wasser giesst, wobei sich ein dickes, nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrendes Oel absetzt. Das syrupförmige Product erhält man, wenn man 70—80 Grm. rothe rauchende Salpetersäure in einem Kölbchen auf 45—50° erhitzt, rasch 5—7 Grm. Acetophenon einträgt, und wenn aus der Mündung des Kölbchens dicke rothe Dämpfe austreten, die Flüssigkeit in kaltes Wasser giesst, wobei sich ein rothgelber, nicht erstarrender Syrup abscheidet. Nimmt man die Anfangstemperatur zu niedrig, so entsteht zu viel von der krystallinischen Modification, ist sie zu hoch oder lässt man die Reaction zu lange dauern, so bilden sich höher nitrirte (gleichfalls krystallinische) Producte. Die

Entziehung von Wasser aus dem Nitroacetophenon und die Reduction kann man gleichzeitig (durch ein trocknes Reductionsmittel: Zinkstaub und Natronkalk) vornehmen, besser aber geschieht sie in zwei Phesen. Die Wasserentziehung gelingt am besten durch Erhitzen kleiner Mengen (5—10 Grm.) im Porzellanschälchen bis zur beginnenden Zersetzung, so dass die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer zähen harten Masse erstarrt. Zur Reduction dient ein Gemenge von 1 Thl. fein gepulvertem Natronkalk und 9 Thl. Zinkstaub, von welchem man 40—50 Thl. mit der Lösung von 1 Thl. des entwässerten Nitroderivates in Chloroform zu einem dünnen Breie zusammenrührt und das Chloroform verdunsten lässt. Da das Reductionsgemisch, wie besondere Versuche ergaben, das Indigblau selbst zersetzt, so muss das bei der Reduction gebildete Indigblau der Mischung möglichst schnell entzogen werden. Daher ist die Ausbeute bei der Reduction im Grossen (in einer Retorte, sowie im Verbrennungsrohre selbst im Kohlensäurestrome) am schlechtesten. Am besten gelingt sie noch in einem engen Reagensrohre, obwohl auch hier viel Indigblau zerstört wird; es setzt sich am kalten Theile des Rohres ein dunkles Sublimat an, das sich beim Erhitzen in jodähnlichen violetten Dämpfen verflüchtigt. Zur Analyse reichte die Menge des auf diese Weise erhaltenen Productes nicht aus; dagegen gab es Indigküpe. Das Product von etwa 300 solchen Reductionen wurde mit Alkohol und Aether gewaschen und mit einem Gemisch von Eisenvitriol und Kalk in einem verschlossenen Kölbchen mehrere Tage unter gelindem Erwärmen stehen gelassen; die klar abgegossene Lösung setzte an der Luft bald eine purpurfarbene Haut ab. Aus diesen Thatsachen ergiebt sich für das Indigblau die unten aufgeführte Constitutionsformel, nach welchen es sich als ein Azoderivat eines eigenthümlichen Ketons darstellt. Aus der Formel des Indigblaues lassen sich ferner die Formeln der Indigabkömmlinge in einfacher, den Thatsachen entsprechender Weise ableiten; die Constitution der gefärbten Indigabkömmlinge (Indigblau und Isatin) entspricht dabei dem von Graebe und Liebermann (C.-Bl. 1868. 1020) aufgestellten Gesetze von der allgemeinen Constitution der Farbstoffe

$$\begin{array}{cccc}
\begin{array}{l} N—C_6H_4—CO—CH \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ N—C_6H_4—CO—CH \end{array} &
\begin{array}{l} C_6H_5—CO—CH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_6H_5—CO—CH \end{array} &
\begin{array}{l} NH—C_6H_4—CO—CH \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ NH—C_6H_4—CO—CH \end{array} &
\begin{array}{l} N—C_6H_4—CO—C(OH) \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ N—C_6H_4—CO—C(OH) \end{array} \\
\text{Indigblau} & \text{Keton} & \text{Indigweiss} & \text{Isatin}
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
\begin{array}{l} NH—C_6H_4—C(OH)=C(OH) \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ NH—C_6H_4—C(OH)=C(OH) \end{array} &
\begin{array}{l} NH—C_6H_4—CH=C(OH) \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ NH—C_6H_4—CH=C(OH) \end{array} &
\begin{array}{l} NH—C_6H_4—CH=CH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ NH—C_6H_4—CH=CH \end{array} \\
\text{Dioxyndol} & \text{Oxindol} & \text{Indol}
\end{array}$$

(Ber. ch. Ges. III. 885.)

W. Stein, Zersetzung des Schwefelkohlenstoffes in der Hitze. *(Journ. prkt. Ch. [2] II. 255; C.-Bl. 1869. 335.)* — Nach **Peloggio** erkennt man *Spuren Jod*, die sich durch Chlor und Stärkmehl nicht mehr nachweisen lassen, wenn man die Flüssigkeit mit etwas Salzsäure und Stärkmehl in eine Schale der Elektrolyse unterwirft; es bilden sich am + Pol blaue Streifen. *(Ber. ch. Ges. III. 915.)* — Nach **L. Henry** werden die Oxysäure des Chlors und ihre Salze durch *Chlorjod* leicht in Chlor und die Sauerstoffverbindungen des Jods, namentlich Jodsäure und deren Salze zersetzt. Mit unterchloriger Säure und ihren Salzen ist die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft, mit Chlorsäure in der Kälte langsam, in der Wärme energisch. Dreifach Chlorjod wirkt wie Einfach-Chlorjod. (Zur *Darstellung von jodsaurem Kali* leitet man Chlor in Wasser, in welchem Jod suspendirt ist, bis sich dieses gelöst hat, fügt auf 127 Thle. Jod 122,5 Thle. chlorsaures Kali hinzu und erwärmt; beim Erkalten krystallisirt reines jodsaures Kali aus.) Dagegen werden Jodwasserstoff (und die Jodüre überhaupt) durch Chlorjod in Chlorwasserstoff (u. Chlorüre) und Jod zersetzt. Wenn sich eines der Elemente des Chlorjods mit einem positiven Elemente (H, Metall) verbinden kann, geht Chlor in Verbindung u. Jod wird frei. Dies trifft zu für die kaustischen Alkalien und die Reductionsmittel, wie für die schweflige Säure und ihre Salze, die unterschwefligen Salze, die arsenige Säure und ihre Salze etc. *(Ber. ch. Ges. III. 892.)* — Nach **A. Pavesi** lässt sich die *Salpetersäure* durch Zink und Schwefelsäure (Mohr) nicht vollständig in *Ammoniak überführen;* es bilden sich dabei niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffes, und eine Substanz, welche übermangansaures Kali entfärbt, aber aus Jodkalium kein Jod frei macht (Hydroxylamin?). Auch durch Elektrolyse lässt sich die Salpetersäure nicht zu Ammoniak, wenigstens nicht vollständig, reduciren. Dagegen gelingt diese Umwandlung vollständig in alkalischer Lösung (Zink und Eisen, Harcourt; Aluminium, Schulze); nur ist eine längere Zeit (eine Nacht) erforderlich, als 2 Stunden (Harcourt). Bei Gegenwart stickstoffhaltiger organischer Substanzen wird zu viel Ammoniak gefunden. *(Ber. ch. Ges. III. 914.)* — **Gideon E. Moore** hat ein von J. D. Whitney in (der Bedington Quicksilver Mine) Lake county, California, aufgefundenes schwarzes Mineral als *schwarzen Zinnober*

(Metazinnober, Metacinnabarit) erkannt. Das Mineral findet sich in Spalten und Höhlen einer eigenthümlichen kieselartigen Gangart, die von einer Schicht Eisenkies (und Kupferkies) ausgekleidet sind, auf welcher eine Schicht des schwarzen Minerals mit zahlreichen Höhlen aufsitzt, auf deren Seiten Zinnoberkrystalle aufgewachsen sind. Der Metazinnober wurde unter der Loupe ausgelesen. Ganz ohne Structur und Spaltbarkeit; Bruch halbmuschelig bis uneben, mit glänzenden Bruchflächen. Sehr spröde beim Schlagen oder Biegen, doch zähe unter dem Messer. Im Achatmörser gerieben wird das Pulver leicht zu einer festen Masse und nimmt hohe Politur und metallischen Glanz, ähnlich dem Graphit, an. Farbe grauschwarz. Glanz metallisch. Strich auf Porcellan rein schwarz. Härte ungefähr 3,3. Dichte 7,701—7,748 (die Verschiedenheit rührt von etwas beigemengtem Zinnober her). Verhält sich vor dem Löthrohre wie Zinnober. Sublimirt im Kolben bis auf einen kleinen Rückstand von Quarz und Eisenoxyd; wenn die Temperatur des oberen Theil des Apparates nicht viel geringer ist, als der Sublimationspunkt des Zinnober, so ist das Sublimat ein zinnoberrothes Pulver. Am besten gelingt der Versuch im Vacuum; der Rückstand ist dann nicht Eisenoxyd, sondern Eisensulphid. Das Mineral bestand aus 98,92 p. c. HgS, 0,44 FeS_2 u. 0,25 Quarz (gef. 13,82 p. c. S, 85,79 Hg, 0,39 Fe, 0,25 Quarz). Fremde Substanzen, welche die dunkle Färbung hätten bedingen können (Selen, Tellur, Arsen, Antimon, Bitumen) waren nicht vorhanden. Durch mehrtägiges Erhitzen des Minerals mit Wasser u. Kaliumpentasulphid im geschlossenem Rohre auf 100° wurde es in rothen Zinnober verwandelt. Die Dichtigkeit gefällten Quecksilbersulphides (nach der Extraction mit Schwefelkohlenstoff) wurde zu 7,552 (15°) gefunden. *(Journ. pr. Ch.* [2] *II. 319.)* — **G. Tschermak** beschreibt ein neues fossiles Harz aus der Braunkohle von Carpano in Istrien, dem *Trinkerit.* Die Stücke sind derb, ohne natürliche Begrenzungsflächen und zeigen flach muschligen Bruch. Manche Portionen sind von zum Theil parallelen Sprüngen durchzogen, so dass man dann leicht Blättchen und prismatische Bruchstücke erhält. Spröde. Härte 1,5—2. Von ausgezeichnetem Fettglanze, vollkommen durchsichtig bis durchschimmernd. Die nicht gesprungenen Stücke zeigen keine Einwirkung auf das polarisirte Licht, Stücke der gesprungenen dagegen thun es. Dichte 1,025. Wird beim Reiben stark elektrisch. Beim Pulvern und bei gelindem Erwärmen riecht das Harz angenehm aromatisch, beim Schmelzen widerlich und stechend. Schmelzp. 168—180°. Giebt beim Schmelzen Schwefelwasserstoff aus. Unlöslich in Wasser, kaum in Alkohol und in Aether, nach dem Schmelzen aber theilweise löslich in Alkohol. Mit conc. Schwefelsäure giebt das Pulver eine blassgelbe Emulsion, aus welcher Wasser weisse Flocken abscheidet. Nach Hlasiwetz wird das Harz völlig von siedendem Benzol gelöst. Bei der trockenen Destillation giebt es Ströme von Schwefelwasserstoff und ein Anfangs dünnflüssiges, später dicklich werdendes Destillat, das gelblich ist, mit grünem Dichroismus, nicht sauer reagirt und sich in kaltem Alkohol nur zum kleineren Theile löst; die heiss gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten. Eisenchlorid giebt mit der Lösung keine Farbenreaction. Nach 2 Analysen bestand das Harz aus 81,1 p. c. C, 11,2 H, 4,7 S u. 3,0 O. Es ist wasserfrei. Schmelzendes Kalihydrat oxydirt das Harz träge, der grössere Theil verflüchtigt sich, wie Coniferenharz. Producte waren nur etwas Essigsäure und eine kleine Menge des Körpers $C_8H_8O_5$, der aus verschiedenen Harzen erhalten wird, aber keines charakterisirt. Resorcin, Phloroglucin u. Protokatechusäure wurde nicht gebildet. Das Harz gehört somit in die Gruppe der copalähnlichen; der Schwefel gelangte in dasselbe wahrscheinlich, als es noch flüssig war. Tsch. hebt dann noch hervor, dass der Trinkerit in der Zusammensetzung grosse Aehnlichkeit habe mit dem einzigen vollständig beschriebenen schwefelhaltigen Harze, dem Tasmanit (Church), sich aber dadurch von ihm unterscheide, dass der Tasmanit in linsenförmigen Körperchen im Thonschiefer vorkomme und in Benzol, auch in heissem, unlöslich ist. *(Journ. pr. Ch.* [2] *II. 258.)*

O. Loew hat die Versuche von Béchamp *(C.-Bl. 1870. 308)* über die *Bildung von Harnstoff aus Eiweiss* durch Oxydation mit übermangansaurem Kali wiederholt, aber keinen Harnstoff erhalten. Es werden durch 10 Grm. Eiweiss nicht 75 Grm. Permanganat zersetzt, wie B. angiebt, sondern, wie schon Städeler fand, nur 35 Grm.; 73 Grm. berechnen sich unter der Annahme, dass der Stickstoff des Eiweisses als Harnstoff auftritt und der Rest Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser, der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt werde. Der Stickstoff entweicht aber zum Theil als Gas und bleibt zum Theil als Ammoniak zurück, der Kohlenstoff entweicht zum Theil als Kohlensäure und bleibt zum Theil in organischer Verbindung zurück. Fällt man mit essigsaurem Blei etc., so bleibt in der Flüssigkeit essigsaures Kali und essigsaures Ammoniak; auf Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Barytwasser fällt basisches (und amidhaltiges) essigsaures Quecksilber und nach der Zersetzung dieses Niederschlages mit Schwefelwasserstoff erhält man ein saures Filtrat, das nach dem Neutralisiren mit kohlens. Baryt und Verdunsten von Alkohol etwas essigs. Baryt abgiebt, der mit Salpetersäure allerdings Krystalle, aber nicht von salpetersaurem Harnstoff, sondern von salpetersaurem Baryt giebt Auch Caseïn, Glutin, Syntonin gaben keinen Harnstoff, bei Anwendung des Permanganats in verschiedener Menge; meist konnte die Bildung von Essigsäure und Benzoësäure wahrgenommen werden; neben anderen syrupösen Säuren schien noch Baldriansäure vorhanden zu sein. Uebrigens wird

der Harnstoff beim Erwärmen mit Permanganat langsam in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser zersetzt. *(J. pr. Ch. [2] II. 289.)* — **A. Pavesi**, Gehalt verschiedener Brunnenwässer von Mailand an Ammoniak und an Salpetersäure. *(Ber. ch. Ges. III. 914.)* — **Alexander Müller**, Methode der Wasseranalyse. *(Ber. ch. Ges. III. 881.)* — **H. Vogel**, Die New-York-Oxyhydrogengascompagnie. *(Ber ch. Ges. III. 901.)*

Beitrag zur Darstellung und Prüfung des Chloralhydrats;

von

Dr. Rieckher in Marbach.

Die Darstellung des Chloralhydrats zerfällt in zwei wesentlich getrennte Processe, deren einer die Chlorirung des Alkohols in sich fasst, während der andere die Reindarstellung des Chlorals und die Ueberführung in Hydrat bildet. Man beginnt mit der Sättigung von absolutem Alkohol mit durch Schwefelsäure getrocknetem Chlorgas Anfangs bei gewöhnlicher, später bei langsam steigender Temperatur, welche 80° C. nach und nach erreichen muss. Sobald dar Gewicht des Alkohols das Doppelte und darüber geworden, erstarrt beim Erkalten der Retorten-Inhalt und dieses Product ist sogenanntes rohes Chloralhydrat, dessen Bildung indessen, obgleich alles Wasser ausgeschlossen worden, nur auf folgende Weise erklärt werden kann.

Während der Reaction des Chlors auf den Alkohol, d. h. während der Substitution des Wasserstoffes durch Chlor beginnt die Entwicklung von Chlorwasserstoff und dieser muss sich mit den Elementen des Alkohols umsetzen in Aethylchlorür und Wasser; während nun ersteres durch seinen niedrigen Kochpunkt (11° C.) im Strome des sich entwickelnden Chlorwasserstoffes verflüchtigt wird, bleibt letzteres in der Flüssigkeit zurück. Nur auf diese Weise lässt sich die Bildung von Chloralhydrat und die keineswegs mit der Theorie übereinstimmende Minderausbeute an Chloral erklären. Mittels Rectification über Schwefelsäure wird nun das Hydratwasser, über Kalk die freie Salzsäure entfernt und so gelangt man durch directe Verbindung des reinen Chlorals mit der berechneten Menge Wasser zum reinen Chloralhydrat. Es verdient hier bemerkt zu werden, dass die Rectification über Schwefelsäure stets einen namhaften Verlust an kostbarem Material zur Folge hat. In der Darstellung des Chloralhydrats hat dadurch, dass die Gewinnung eines reinen Chlorals und damit die directe Verbindung mit Wasser allgemein verlassen worden, einerseits zwar eine einfachere Darstellungsweise Platz gegriffen, andererseits ist aber die Anwesenheit mancher anderer Producte, welche bei der früheren Destillation über Schwefelsäure zersetzt wurden, ermöglicht, so dass es jetzt an der Zeit sein dürfte, die Feststellung derjenigen Eigenschaften zu versuchen, welche zur Charakteristik eines reinen Chloralhydrats dienen können.

Zu den nachfolgenden Versuchen dienten 3 Sorten Chloralhydrat, von denen No. 1 und 2 aus selbstbereitetem reinen Chloral dargestellt waren; No. 1 stellte ein grobkrystallinisches, schneeweisses, trockenes Pulver dar. No. 2 bestand aus glanzhellen, farblosen, wenngleich unregelmässigen Krystallen. Sie waren erhalten worden dadurch, dass man dem reinen Chloral vor seiner Vermischung mit Wasser circa 10 Proc. Aether zugesetzt hatte, um eine vollständige Erstarrung der ganzen Masse en bloc zu verhindern. No. 3 war ein durch eine Stuttgarter Droguerie-Handlung aus Nord-Deutschland bezogenes, trockenes, wenig krystallinisches Präparat.

1) In seinem gleichen Gewichte Wasser vollständig und klar löslich und zwar unter Temperatur-Erniedrigung. Bei Anwendung von 15 Grm. Chloralhydrat und eben so viel Wasser von 12° C. sank das Thermometer auf 8°. No. 3 löste sich etwas langsamer und gab eine trübe Lösung, während 1 und 2 sich vollständig klar lösten. — 2) Mit $^3/_4$ ihres Gewichtes Alkohol von 0,833 übergossen, lösen sich 1 und 2 vollständig unter Temperaturerniedrigung und geben eine klare, farblose Lösung, während 3 sich zwar löst, aber die Lösung trüb ist. — 3) Die wässrige wie alkoholische Lösung sämmtlicher Proben reagirt auf Lackmuspapier nicht. — 4) Auf dem Platinspatel über der Weingeistlampe erhitzt, schmelzen alle 3 Proben, verflüchtigen sich ohne Flamme und hinterlassen 1 und 2 keinen, dagegen 3 einen geringen Rückstand. — 5) Wird reines Zink mit etwas verdünnter

Schwefelsäure übergossen und erwärmt, bis die Wasserstoffgas-Entwickelung lebhaft im Gange ist, dann von obiger wässriger Lösung des Chloralhydrats durch eine Trichterröhre eingegossen, so kommt die Flüssigkeit in kurzer Zeit in förmliches Aufwallen; das durch eine 2mal gebogene Glasröhre in Wasser geleitete Gas wird vollständig absorbirt, und giebt eine nach Aldehyd riechende Lösung, welche mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, einen prachtvollen Silberspiegel giebt, mit Kalilauge erwärmt sich zuerst gelb, dann braun färbt, unter Abscheidung einer dunkelgefärbten Harzmasse (Aldehydharz). Wasserstoffgas im status nascens reducirt demzufolge das Chloral zu Aldehyd. — 6) 15 Grm. Wasser mit 10 Tropfen Silberlösung (1:20) und 10 Tropfen obiger sub 1) erhaltenen wässrigen Lösung gemischt; bleibt Anfangs klar (No. 3 trübte sich), wird nach einigen Minuten opalisirend, dann röthlich gelb; nach dem Kochen eine geringe Reduction von Silber zeigend. Nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit farblos, auf dem Boden ein geringer Niederschlag von Silber. — 7) 15 Grm. Wasser, mit 10 Tropfen derselben Silberlösung, 5 Tropfen Ammoniak und 15 Tropfen der wässrigen Lösung von 1) gemischt; Mischung Anfangs klar, nach 10 Minuten gelblich, dann roth, endlich braun und undurchsichtig werdend; beim Kochen Entwickelung von Chloroform wahrnehmbar, jedoch ohne Silberspiegel. — 8) Wird dagegen Silbernitrat-Ammoniak und Chloralhydratlösung mit derselben Menge Wasser, jedoch in grösserem Verhältnisse genommen, und ist die Temperatur des Wassers 15—20° C., so entsteht ein sehr schöner Silberspiegel, jedoch bedarf es etwas längerer Zeit, als bei reinem Aldehyd. — 9) 15 Grm. Wasser, 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1:5), 15 Tropfen der wässrigen Lösung von 1) u. 3 Tropfen Kaliumhypermanganatlösung (1:100) gemischt, bleibt die Färbung unverändert (No. 3 zeigt nach 2 Stunden eine hellere Färbung als 1 und 2); nach 24 Stunden Flüssigkeit klar und farblos, unter Abscheidung eines geringen braunrothen Niederschlages. — 10) 15 Grm. Natronlauge von 1,150 mit 15 Tropfen der wässrigen Lösung von 1) gemischt, entsteht Trübung der Flüssigkeit und der Geruch nach Chloroform tritt auf; nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit klar und farblos geworden und kleine Tröpfchen von Chloroform sitzen unten und an den Wandungen des Glases. — 11) 8 Grm. reine farblose Schwefelsäure mit 15 Tropfen der wässrigen Lösung von 1) geschüttelt; die Mischung erwärmt sich, bleibt ungefärbt, jedoch trübe von ausgeschiedenem Chloral; bei mässiger Erwärmung findet bei 1 und 2 keine, bei 3 geringe Färbung statt. Nach 24 Stunden ist in dem wohlverschlossenen Glase die Flüssigkeit noch trübe, an den leeren Raum des Cylinders hat sich festes Chloralhydrat in kleinen, farblosen Krystallen angelegt. — 12) Officinelle Salpetersäure von 1,20 zeigt mit der wässrigen Lösung von 1) gemischt in der Kälte wie in der Hitze weder eine Farbenveränderung noch irgend eine Reaction.

Der Werth der angeführten Reactionen ist selbstverständlich ein relativer; 5, 7, 8 und 10 erscheinen als sogenannte Identitätsreactionen des Chloralhydrats, während die anderen der Art sind, dass durch die Anwesenheit anderer Stoffe die Reactionen mehr oder weniger beeinträchtigt werden dürften.

Von Wichtigkeit und die Reinheit eines Chloralhydrates wesentlich bedingend dürften folgende Momente sein: Eigenthümlicher Geruch und Geschmack, Farblosigkeit und Trockenheit, vollständige, klare Lösung in seinem gleichen Gewichte Wasser, auf Platinblech, in höherer Temperatur schmelzend und ohne Rückstand sich verflüchtigend. Die wässrige Lösung darf mit Silbersolution keine Trübung (von anhängender Salzsäure) geben; mit farbloser conc. Schwefelsäure geschüttelt, sich ohne Färbung trübend, auch beim Erwärmen sich nicht färbend. Mit Schwefelsäure angesäuert und mit Kaliumhypermanganatlösung schwach gefärbt, darf binnen 2—3 Stunden keine Entfärbung eintreten: auf Salpetersäure von 1,20 weder in der Kälte noch in der Wärme reagirend oder erstere färbend. (*Neues Jahrb. f. Pharm. XXXIII.* [*1*] *11.*)

Beiträge zur Geschichte der Trichloressigsäure und der Trichlorcrotonsäure,

von

W. E. Judson.

Trichloressigsäure. — Die Trichloressigsäure wurde im Jahre 1838 von Dumas entdeckt und als Chloressigsäure (acide chloracetique) beschrieben. Er erhielt sie durch Einwirkung des Chlors auf Essigsäure im Sonnenlichte. Die Säure wurde

später (1844) weiter erforscht von KOLBE, dem wir die Kenntniss ihrer Darstellung aus Chlorkohlenstoff (C_2Cl_4) durch gleichzeitige Einwirkung des Chlors und Wassers im Sonnenlichte aus Trichloracetylchlorid, und endlich durch Oxydation des Chlorals verdanken. Für die im Folgenden beschriebenen Versuche wurde die Säure ausschliesslich aus Chloral gewonnen.

Man hat bisher für die Darstellung der Trichloressigsäure stets der starren Modification des Chlorals den Vorzug gegeben. Vf. findet, dass das flüssige Chloral ebenso gut, wenn nicht besser diesem Zwecke dient. In der That hat er sich bei der Darstellung grösserer Mengen stets des flüssigen Chlorals bedient. Es löst sich in rauchender Salpetersäure ohne irgend welche Reaction auf; lässt man die Mischung 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist die Umwandlung in Trichloressigsäure vollendet. Beim Erwärmen erfolgt die Oxydation in wenigen Augenblicken. Auch ist zu bemerken, dass, obwohl genaue Versuche nicht vorliegen, die Ausbeute an Trichloressigsäure aus flüssigem Chloral grösser zu sein scheint als aus starrem. Was die Reinigung der Trichloressigsäure anlangt, so gelingt sie einfach, wenn man nach dem Abdestilliren der Salpetersäure, die Flüssigkeit in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler längere Zeit zu einer dem Siedepunkte nahe gelegenen Temperatur erhitzt. Der Siedepunkt der Trichloressigsäure liegt nach den mit grossen Mengen angestellten Versuchen des Vf's. bei 195°.

Bleisalz, $Pb(C_2Cl_3O_2)_2 + H_2O$. Von allen Salzen, die der Vf. darzustellen versucht hat, das schönste und charakteristischste. Grosse rhombische Prismen, welche leicht löslich in Wasser sind, sich aber nur schwierig in Alkohol und noch schwieriger in Aether lösen. Das Salz wurde durch Neutralisiren einer concentrirten Lösung von Trichloressigsäure mit Bleicarbonat dargestellt. Für die Bleibestimmung wurde das Salz bei 100° getrocknet (gef. 3,30 H_2O, 38,66 Pb; ber. 3,28 H_2O, 38,90 Pb). — *Kupfersalz*, $Cu(C_2Cl_3O_2)_2 + 6 H_2O$. Wohlausgebildete dem Kupfervitriol ähnliche Krystalle, welche man durch sorgfältiges Neutralisiren von Trichloressigsäure mit Kupfercarbonat erhält; ein Ueberschuss von Kupfercarbonat muss vermieden werden, da er die Säure unter Chloroformentwickelung zersetzt. Das Salz verliert das Wasser über Schwefelsäure und selbst schon an der Luft; es wurden daher die aus der Lösung genommenen Krystalle für die Analyse einfach zwischen Fliesspapier getrocknet (gef. 11,60 Cu, 40,20 Cl; ber. 11,9 Cu, 40,01 Cl).

Trichloracetanilid, $C_8H_6Cl_3NO = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2Cl_3O \\ H \end{matrix}\right\} N$. Die zur Bildung der Verbindung erforder-

ogenen Mengen Anilin u. Trichloracetylchlorid wurden in Gegenwart des 4 bis 6fachen er mit einander in Berührung gebracht. Die Reaction ist äusserst heftig; die Mischung ehr langsam gemacht und überdies für starke Kühlung Sorge getragen werden. Beim er vom chlorwasserstoffsauren Anilin abfiltrirten ätherischen Lösung bleibt die Verbinanisch zurück. Aus heissem Alkohol wird sie in Gestalt silberglänzender Schuppen kaltem Wasser ist sie unlöslich, selbst in siedendem Wasser löst sie sich nur wenig zpunkt: 82°. Für die Analyse wurde der Körper im leeren Raume getrocknet. (gef. H, 44,30 Cl; ber. 40,25 C, 2,52 H, 44,65 Cl). — *Trichloracettoluidid*, $C_9H_8Cl_3NO$ =

Schöne, wohlausgebildete, sechsseitige, oft zolllange Prismen, dargestellt wie die ent-

nilinverbindung und auch von ähnlichen Eigenschaften. Schmelzpunkt 102°. Die ht sich auf die im luftleeren Raume getrocknete Substanz (gef. 42,44 C, 3,36 H, 42,45 Cl;

3,16 H, 42,17 Cl). *Trichloressigsäure-Isobutyläther*, $C_6H_9Cl_3O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_2Cl_3O \end{matrix}\right\} O$. Farblose,

Flüssigkeit von angenehmem Geruche, schwerer wie Wasser, bei 187—189° siedend. ng wurden 2 Mol. Isobutylalkohol, 2 Mol. Trichloressigsäure und 1 Mol. Schwefelsäure ligerirt, der Aether alsdann abdestillirt, mit einer Lösung von Natriumcarbonat, dann waschen und schliesslich über Chlorcalcium getrocknet (gef. 32,90 C, 4,60 H, 48,52 Cl; 4,10 H, 48,51 Cl).

lorcrotonsäure. — Diese interessante Säure ist erst vor Kurzem von d PINNER (C.-Bl. 1870. 322) entdeckt worden; sie entsteht bei der Oxy- Crotonchlorals, welches sich bekanntlich bei der Einwirkung des Chlors lehyd *par excellence* bildet. Die aus dem Crotonchloral dargestellte Tri- äure krystallisirt in farblosen strahlenförmig vereinigten Nadeln, welche melzen; der Erstarrungspunkt liegt bei 40°. Wie die Trichloressigsäure rotonverbindung zerstörend auf die Epidermis. Die Trichlorcrotonsäure . c. Wasser auf; andererseits bedarf 1 Th. Säure nicht weniger als 25 Th. Lösung. Was die Darstellung der Trichlorcrotonsäure anlangt, so ist zu bemerken, lation des Crotonchlorals leichter erfolgt als die des gewöhnlichen Chlorals. Gleichwohl m Mischen von Crotonchloral mit Salpetersäure nicht alsbald Reaction ein; diese erfolgt

aber, mehr oder weniger stürmisch, nach Verlauf einiger Zeit, und es ist deshalb zur Mässigung derselben empfehlenswerth, das Gefäss in kaltes Wasser zu stellen. Erfolgt beim Mischen des Crotonchlorals mit Salpetersäure alsbald eine heftige Reaction, so ist dies ein Zeichen, dass das Chloral nicht rein ist, dass ihm wahrscheinlich andere gechlorte Producte beigemengt sind. Auch ist die aus solchem minder reinen Chloral gewonnene Säure mit fremden Substanzen gemischt; namentlich kann sie oft Tage lang stehen, ohne zu krystallisiren. Oft bleibt nichts Anderes übrig, als ein paar Krystalle reiner Trichlorcrotonsäure in die Flüssigkeit zu werfen, um überhaupt Krystalle zu erhalten.

Die Natur der flüssigen, die Krystallisation der Trichlorcrotonsäure hindernden Substanzen hat Vf. bis jetzt nicht näher ermitteln können. Er glaubte Anfangs, dass die Mono- und Dichlorcrotonsäure flüssig seien, und dass diese beiden letzteren der Trichlorcrotonsäure beigemengt sein könnten. Allein diese mindergechlorten Säuren scheinen nicht weniger krystallinisch zu sein, als die Trichlorcrotonsäure. Durch die Einwirkung von Zink- und Salzsäure wird der Trichlorcrotonsäure mehr oder weniger Chlor entzogen, die entstehenden Producte sind ausgezeichnet durch ihre Krystallisationsfähigkeit, besonders schön krystallisirt die Monochlorcrotonsäure, welche Vf. bei einem Versuche erhalten hat. Diese Säure schmilzt bei 95°. Die Chlorbestimmung ergab 29,10 p. c., die Formel $C_4H_5ClO_2$ verlangt 29,46 p. c. Chlor.

Die zu seinen Versuchen verwendete Trichlorcrotonsäure hatte der Verf. aus reinem Chloral (vom Siedepunkte 165—168°) dargestellt; dieselbe siedete constant zwischen 236—238°.

Die Metallsalze der Trichlorcrotonsäure sind minder charakteristisch, als die der Trichloressigsäure.

Kaliumsalz, $KC_4H_2Cl_3O_2$. Bei der Darstellung muss das Kaliumcarbonat langsam u. in kleinen Portionen zu nicht allzu concentrirter Säure gesetzt werden, um jede Wärmeentwicklung zu vermeiden, welche die partielle Zersetzung der Säure veranlassen würde. Das sehr hygroskopische Salz krystallisirt aus der wässrigen Lösung in Prismen, welche in Alkohol und Aether schwer löslich sind. Das Salz wurde bei 100° getrocknet (gef. 20,84 C, 1,29 H; ber. 21,09 C, 0,88 H). — *Ammoniumsalz*, $(H_4N)C_4H_2Cl_3O_2$. Das Salz krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen Schuppen. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Für die Analyse wurde das bei 100° getrocknete Salz angewendet (gef. 22,94 C, 3,4 H ber. 23,24 C, 2,9 H). *Bleisalz*, $Pb(C_4H_2Cl_3O_2)_2 + 2H_2O$. Dieses ist das charakteristischste Salz der Trichlorcrotonsäure: es besitzt nämlich, wie die Mehrzahl der der Oelsäurereihe angehörigen Bleisalze, die Eigenschaft, sich in Aether zu lösen; auch in Alkohol ist es löslich, schwerlöslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Zur Darstellung wurde eine ätherische Lösung der Säure mit einem Ueberschusse frischgefällten Bleicarbonats geschüttelt, das ungelöste Carbonat abfiltrirt und die ätherische Lösung verdampft. Beim langsamen Verdampfen des Aethers krystallisirt das Salz in büschelförmig verzweigten Nadeln. Für die Krystallwasserbestimmung wurde das *in vacuo* getrocknete Salz auf 100° erhitzt. Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Bleibestimmung beziehen sich auf das bei 100° getrocknete Salz (gef. 5,90 H_2O, 16,11 C, 1,06 H, 35,19 Pb; ber. 5,80 H_2O, 16,43 C, 0,68 H, 35,41 Pb). — *Silbersalz*, $AgC_4H_2Cl_3O_2$. Diese schön krystallisirte Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten. Eine mässig verdünnte Lösung von Trichlorcrotonsäure wurde mit ein paar Grammen gut ausgewaschenen Silberoxydes versetzt u. von dem Niederschlage abfiltrirt. Auf diese Weise war jede Spur von Chlorwasserstoffsäure, die der Trichlorcrotonsäure so hartnäckig anhängt, vollständig entfernt In die klare Lösung wurde nunmehr Silbernitrat gegossen und Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zugesetzt. Der krystallinische Niederschlag, welcher sich ausschied, wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und *in vacuo* getrocknet (gef. 16,23 C, 1,09 H, 36,44 Ag; ber. 16,18 C, 0,67 H, 36,42 Ag. Beim Kochen mit Wasser wird das trichlorcrotonsaure Silber, wie gleich weiter unten näher angegeben werden soll, zersetzt.

Trichlorcrotonsäure-Aethyläther, $C_6H_7Cl_3O_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_4H_2Cl_3O \end{matrix}\right\} O$. Die Bildung des Aethers erfolgt durch Digestion gleicher Moleküle Säure und Alkohol in geschlossener Röhre bei 100°. Schon nach Verlauf einiger Stunden hat sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden, von denen die untere der gebildete Aether, die obere das ausgeschiedene Wasser ist. Der Aether wird mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich durch Destillation gereinigt. Angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und schwerer wie Wasser. Der Siedepunkt liegt bei 212° (gef. 32,85 C, 3,60 H, 49,11 Cl; ber. 33,10 C, 3,21 H, 48,96 Cl). — *Chlorid der Trichlorcrotonsäure*, $C_4H_2Cl_4O = C_4H_2Cl_3OCl$. Diese Verbindung wurde durch Behandlung der Säure mit Phosphortrichlorid erhalten. Die Reaction, welche bei der Trichloressigsäure mit so grosser Leichtigkeit von Statten geht, vollendet sich bei der Trichlorcrotonsäure selbst durch mehrtägige Digestion der Mischung bei 120° unter Druck nur schwierig und unvollkommen. Erst durch mehrmaliges Fractioniren des Destillationsproductes konnte eine einigermassen constant

(zwischen 162 und 166°) siedende farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruche erhalten werden, welche die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Trichlorcrotonsäurechlorids besass. Von Wasser, in dem es untersinkt, wird das Chlorid nur langsam zersetzt, von Alkohol augenblicklich unter Bildung von Trichlorcrotonsäure-Aether, ebenso von Ammoniak, Anilin und Toluidin, welche alsbald die Ausscheidung des Amids, Anilids und Toluidids bedingen (gef. 22,93 C, 1,39 H, 67,86 Cl; ber. 23,07 C, 0,96 H, 68,26 Cl). — *Trichlorcrotonamid*, $C_4H_4Cl_3NO = \left.\begin{matrix}C_4H_2Cl_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Die Darstellung aus dem Chloride der Trichlorcrotonsäure ist bereits angegeben worden. Da die Verbindung in kaltem Wasser schwer löslich ist, so braucht man nur das Chlorid mit wässriger Ammoniakflüssigkeit zu übergiessen; der Salmiak bleibt in Lösung. Zur Reinigung wird das Amid aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aus alkoholischer sowohl als ätherischer Lösung wird es in silberglänzenden Schuppen erhalten. Schmelzpunkt 96°. (Gef. 25,40 C, 2,60 H, 56,65 Cl; ber. 25,46 C, 2,12 H, 56,49 Cl.)

Krämer und Pinner haben bei ihren Analysen des Crotonschlorals und der Trichlorcrotonsäure stets einen nicht unbeträchtlichen Wasserstoffüberschuss erhalten. Dieser ist in der That so hoch, dass, wollte man die Analyse allein als maassgebend betrachten, man glauben könnte, man habe es nicht mit Croton- sondern mit Butylverbinduugen zu thun, und nur im Hinblick auf die Versuche im grossen Ganzen entschieden die genannten Chemiker sich für die Auffassung der neuen Körper als Crotonderivate. Auch des Vfs. Analysen dieser chlorreichen Körper haben stets einen Ueberschuss von Wasserstoff geliefert, der aber gleichwohl nicht ausreichend ist, um irgend welche Zweifel über die Natur dieser Verbindungen zu lassen, welche durch alle Zahlen, die erhalten wurden, unzweideutig als Crotonverbindungen charakterisirt werden. Hierfür spricht auch auf das Bestimmteste, was der Vf. bisher über die

Zersetzungsproducte der Trichlorcrotonsäure beobachtet hat. Es wurde bereits oben erwähnt, dass sich das Silbertrichlorcrotonat beim Kochen mit Wasser zersetzt. Um die Producte dieser Zersetzung genauer zu studiren, wurde eine grössere Menge des Silbersalzes in einem Kolben, dem ein Rückflusskühler angepasst war, mit Wasser erhitzt. Alsbald zeigte sich eine lebhafte Gasentwickelung, und in dem Kühlapparate condensirten sich ölige Tropfen, welche mit den verdichteten Wasserdämpfen in den Kolben zurückflossen. Das entwickelte Gas erwies sich als Kohlensäure und die Umbildung konnte als vollendet angesehen werden, als die Kohlensäureentbindung beendet war. Das Product der Reaction wurde nun der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging das oben erwähnte ölige Product über; der weisse, in Wasser unlösliche Rückstand in der Retorte bestand aus reinem Chlorsilber.

Dichlorallylen, $C_3H_2Cl_2$. Die bei der Zersetzung des trichlorcrotonsauren Silbers erhaltene ölige Flüssigkeit ist unlöslich in Wasser, in dem sie untersinkt. Vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium getrocknet, riecht sie aromatisch; aber schon nach kurzer Frist nimmt sie einen höchst widerlichen Geruch an, der lebhaft an den des Kohlenoxychlorids erinnert. Der sehr constante Siedepunkt der Flüssigkeit liegt bei 78°. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche unzweideutig auf die oben angegebene Formel hinweisen (gef. 33,00 C, 2,45 H, 64,63 Cl; ber. 33,02 C, 1,83 H, 65,13 Cl). Die Verbindung lässt sich mithin als ein zweifach gechlortes Allylen auffassen. Im Sinne dieser Auffassung musste sie ohne Schwierigkeit Brom aufnehmen, eine Voraussetzung, welche der Versuch unzweifelhaft bestätigt. Das zweifach gechlorte Allylen ist ein ganz allgemeines Zersetzungsproduct der Trichlorcrotonsäure, welches sich nicht nur aus dem Silbersalze bildet, sondern auch durch die Einwirkung der verdünnten Alkalien entsteht. Es ist offenbar identisch mit dem chlorhaltigen Producte, welches Krämer und Pinner durch Behandlung des Crotonchlorals mit Alkalien erhalten haben. Die Eigenschaften stimmen vollkommen überein und auch die Bildungsweise ist in beiden Fällen völlig analog. Bei der Entstehung aus dem Chloral treten als Nebenproducte Salzsäure und Ameisensäure auf, bei der Umbildung der 1 Atom Sauerstoff mehr enthaltenden Trichlorcrotonsäure sind die complementären Producte Salzsäure und Kohlensäure.

Umbildung des Crotonchlorals.

$$C_4H_3Cl_3O + H_2O = C_3H_2Cl_2 + HCl + CH_2O_2;$$

Umbildung der Trichlorcrotonsäure.

$$C_4H_3Cl_3O_2 + H_2O = C_3H_2Cl_2 + HCl + CH_2O_3.$$

Lässt man auf eine wässrige Lösung von Trichlorcrotonsäure einen Ueberschuss von Silberoxyd oder auch von Alkali einwirken, so ist die Ausbeute an Dichlorallylen nur eine geringe, indem dieser Körper weitere Metamorphosen erleidet, welche der Vf. bis jetzt zu entwirren noch nicht im Stande ist.

Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Crotonchloral. — 50 Grm. Crotonchloral und 70 Grm. Pentachlorid wurden in einer Retorte mit Rückflusskühler gemengt und längere Zeit bei einer Temperatur von 110 bis 120⁰ erhalten. Die digerirte Flüssigkeit wurde nunmehr destillirt. Der Siedepunkt lag zwischen 130 bis 210. Sie wurde mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Auch jetzt noch erwies sie sich bei der Destillation als eine Mischung verschiedener Substanzen, aus der sich aber durch Fractionirung ein bei 200⁰ siedender Körper isoliren liess. Dieser Körper ist sauerstofffrei. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_4H_2Cl_4$. (Gef. 24,73 C, 1,28 H, 74,10 Cl; ber. 25,00 C, 1,00 H, 73,95 Cl.)

Hiernach wäre sie als ein vierfach chlorirtes Crotonylen aufzufassen und die Leichtigkeit, mit der die Verbindung sich Brom aneignet, ist dieser Auffassung jedenfalls günstig. Ihre Bildung würde alsdann einfach nach der folgenden Gleichung stattfinden:

$$C_4H_3Cl_3O + PCl_5 = PCl_3O + HCl + C_4H_2Cl_4.$$

(*Ber. d. D. ch. Ges. III. 782.*)

Bibliographie.

Lechartier, G., Cours de Chimie agricole professé en 1869. In 12. 172 pp. Rennes, impr. Oberthur et fils.

Leçons de chimie professées en 1868 et 1869, par MM. *P. P. Dehérain, P. Schützenberger, Ch. Friedel, F. P. Le Roux, A. Gautier, B. Tollens.* Soc. Chimique de Paris. In -8⁰. 244 pp. Paris, impr. Lahure; lib. Hachette et Co. 6 fr.

Lee, A. E., Spa and its Mineral Springs. Post 8ᵛᵒ. sewed. London, Churchill and Sons. 1 s.

Lefort, J., Mémoire sur les extraits sulfocarboniques et sur leur emploi dans la préparation des huiles médicinales. In -8⁰. 10 pp. Paris, impr. Cusset et Co.

Legg, J. W., A Guide to the Examination of the Urine; intended chiefly for Chemical Clerks and Students. 2nd edit. 12 mo. 88 pp. cloth. London, Lewis. 2 s. 6 d.

Leloup, Examen critique du régime des fabriques-raffineries de sucre; par J. Leloup, ingénieur, fabricant de sucre. In -8⁰. 24 pp. Arras, impr. Courtin.

Lender, Dr. C., Sauerstoff und Ozonsauerstoff nebst ihrer Anwendung bei Verwundeten. Nach einem im Berliner Inhalatorium gehalt. Vorträge. gr. 8. (32 S.) Berlin, Seehagen. 6 Gr.

Lersch, B. M., Hydro-Chemie oder Handbuch der Chemie der natürlichen Wässer. 2 Aufl. Bonn, Henry. 2 Thlr.

Letheby, H., On Food: its Varieties, Chemical Composition, Nutritive Value, Comparative Digestibility, Physiological Functions and Uses, Preparation, Culinary Treatment, Preservation, Adulteration etc. Post 8ᵛᵒ. 288 pp. cloth. London, Longmans. 6 s.

Liebreich, Oscar, L'Hydrate de chloral. Traduit de l'allemand sur la 2ᵈ· édit. par *Is. Levaillant.* In 8⁰. 71 pp. Paris, impr. Martinet; lib. Germer Baillière.

Loewenthal, Dr. Ed., Das Gesetz der sphärischen Molecularbewegung als Fundament zum Neu- und Umbau der Astronomie, Dynamik, Physik u. Physiologie. 2. Aufl. gr. 16. (48 S. u. 2 Steintaf. in qu. 4.) Leipzig 1871, Serbe. 1/3 Thlr.

Magnus, G., Ueber Emission, Absorption u. Reflexion der bei niederer Temperatur ausgestrahlten Wärmearten 4. Berlin, Dümmler's Verlag. 15 Gr.

Mahony, O'Brien, The Presence of Organic Matter in Potable Water always Deleterious to Heath. 2nd edit. revised and enlarged. Post 8ᵛᵒ. (Dublin, Fannin). 116 pp. cloth. London, Simpkin. 2 s. 6 d.

Malfilatre, A., Les Engrais chimiques, leur emploi en agriculture. In -8⁰. 16 pp. Alençon, impr. Thomas.

Malaguti et Fabre, Chimie organique, rédigée conformément aux programmes officiels de 1866. Cours complet d'enseignement secondaire spécial. 3. année. In -18 jésus. 288 pp. Corbeil, impr. Crété; Paris, lib. Delagrave et Co. 2 fr.

Marchand, V., Etude sur l'emploi du gaz sulfydrique pour la destruction du phylloxera vastatrix etc. In -8⁰. 16 pp. Perpignan, impr. Latrobe.

Marianini, Pietro, Sperienze magnetiche. In -4. 15 pag. Modena 1869, tip. Eredi Soliani.

Marquard, H., Die neusten und bewährtesten Bereitungsweisen, Aufbewahrungsmethoden und Tauglichkeitsproben d. Presshefe. 3. verb. u. verm. Aufl. 8. (VIII, 106 S.) Weimar, Voigt. 1/3 Thlr.

Masure, F., Eléments de chimie appliquée à l'agriculture, à l'économie domestique et à l'industrie.

Ouvrage orné d'un grand nombre de fig. dans le texte. In -18° jésus. 547 pp. Châtillon-sur-Seine, impr. Cornillac; Paris, lib. Blériot.

Mayer, S. R. V., Meccanica del Calore. Versione dal Tedesco dell'ingegnere Giacinto Berrù Parte I. in -8. 107 pag. Torino et Firenze, presso Ermanno Loescher. L. 1, 60.

Méhay, Etude sur la betterave à sucre. Deuxième mémoire publié dans la Sucrerie indigène, numéros de juin et juillet 1869. In -8°. 11 pp. Valenciennes, impr. Henry.

Meissner, G., Neue Unters. üb. d. elektrischen Sauerstoff. 4. Göttingen, Dietrich. 1 Thlr. 10 Gr.

Metz, Ad., Anal. d. Reisbieres a. d. Rhein. Bierbrauerei i. Mainz. gr. 8. (18 S.) München, Gummi. 4 Gr.

—— —— Die Gehaltsprüfung des Glycerins durch das specifische Gewicht. gr. 8. (20 S. mit 1 lith. Tab. in Fol.) Ebenda. 6 Gr.

Meyerstein, Dr. M., Das Spectrometer. Ein neues Instrument zur Bestimmung der Brechungs- u. Zerstreuungsverhältnisse versch. Medien, sowie dessen Anwendung auf goniometr. Messungen und Polarisationsuntersuchungen. 2 Aufl. Mit Steindrucktaf. (in gr. 8 u. qu. 4) gr. 8. (24 S.) Göttingen, Deuerlich. $^1/_3$ Thlr.

Mitteregger, Prof. Dr. J., Analysen der Heilquellen in Kärnthen. [Aus dem Jahrb. der naturhist. Landesmuseum von Kärnthen.] gr. 8. (134 S.) Klagenfurt 1869, Liegel. $^5/_6$ Thlr.

Micé, L., docteur en médecine. Rapport methodique sur les progrès de la chimie organique pendant en 1868, avec quelques détails sur la marche de la chimie physiologique. In -8. 453 pp. Bordeaux, impr. Gounouilhon; Paris, lib. J. B. Baillière et fils. 6 fr.

Moesta, F. A., Ueber das Vorkommen der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Silbers in der Natur. Marburg, Ehrhardt. 1 Thlr. 15 Gr.

Morris, D., A Class-book of Inorganic Chemistry with Tables of Chemical Analysis and Directions for their use, compiled specially for Pupils preparing for the Oxford and Cambridge Middle Class-Examinations and the Matriculation Examination of the University of London. Post 8vo. 164 pp. cloth. London, Philip. 2 s. 6 d.

Müldener, Dr. W., Bibliotheca mechanico-technologica et oeconomica, oder systemat. geordnete Uebersicht aller auf dem Gebiete der mechanischen und technischen Künste und Gewerbe, der Fabriken, Manufacturen u. Handwerke, der Eisenbahn- u. Maschinenbaukunst, der gesammten Bauwissenschaften sowie der Haus-, Land-, Berg-, Forst- und Jagdwissenschaft in Deutschland und dem Auslande neu erschienenen Bücher. 8. Jahrg. 2. Heft. Juli—December 1869. gr. 8. (II u. S. 105—252.) Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag. 12 Gr.

Muspratt's theoretische, praktische u. analytische Chemie in Anwendung auf Künste u. Gewerbe. Frei bearb. von Dr. *F. Stohmann* Fortgesetzt von Prof. *Bruno Kerl.* Mit zahlr. in den Text gedr. Holzschn. 2. verb. und verm. Aufl. 5. Bd. 24. u. 25. Lfg. 6. Bd. 1. u. 2. Lfg. Braunschweig, Schwetschke & Sohn. à 12 Gr. (I—IV, 2: 54 Thlr.

De Negri, Antonio, Pneumodensimetro automatico. In -4. 46 pag. con due tavole. Genova, tip. Sordo-Muti.

Nicklès, M. J., Les sesqui-fluoferrates. In -8°. 12 pp. Nancy, impr. Sordoillet et fils.

Orosi, Giuseppe, Le dottrine chimiche intorno agli equivalenti ed agli atomi. Introduzione allo studio della chimica odierna. In -16. 336 pag. Milano, A. Bettoni editore. L. 3, 00

Otto, Med.-R. Prof. Cr. Fr. Jul., Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und zur Erkennung der Blutflecken bei gerichtl.-chemischen Untersuchungen. 4. Aufl. Nach dem Tode des Vf's hrsg. und durch einen Nachtrag verm. von Med.-Assess. Prof. Dr. *Rob. Otto.* Für Chemiker, Apotheker, Medicinalbeamte und Juristen; Leitfaden in Laboratorien und bei Vorträgen. Mit in den Text eingedr. Holzst. gr. 8. (XIII, 131 S.) Braunschweig, Vieweg & Sohn. $^2/_3$ Thlr.

Owen, O. D., The Shilling Manual of Pharmacy, designed as a Class-Book for Students and a Counter Book for dispensers. 8vo. sewed. London, Simpkin. 1 s.

Pepe, M., Quadri chimico-agrari; 3 quadri in fol. mass. Firenze, G. Pellas. L. 4, 00

Percy, J., Die Metallurgie. Uebertr. und bearbeitet von *F. Knapp* und *H. Wedding.* 2 Bd. 6 Lfg. Braunschweig, Vieweg. 1 Thlr. 10 Gr.

—————— Handbuch der Eisenhüttenkunde. Nach dem Engl. frei bearbeitet von *H. Wedding.* 2. Abth. 2. Lfg. Braunschweig, Vieweg. 1 Thlr. 10 Gr.

—————— The Metallurgy of Lead, including Desilverization and Cupellation. Illustrated with numerous original and other woodcuts, to accurate scale. 8vo. 567 pp. London, J. Murray. 30 s.

Petit, Th., Les Engrais chimiques dans le sud-ouest. Résultats de la campagne de 1869. In -8°. XIII, 102 pp. Toulouse, impr. Hébrail, Durand et Co.; Grenade (Haute-Garonne).

Petri, Dr. F., Leitfaden für den chemischen Unterricht. Anorganische Chemie. 8. (IV, 154 S.) Berlin, Liebheit & Thiessen. cart. $^5/_6$ Thlr.

Pierre, J., Etudes de chimie agricole. In -8°. 34 pp. Caen, impr. et lib. Le Blanc-Hardel.

Piria, R., Lezioni elementari di chimica organica. 2. edizione. In -12. 588 pp. Torino, G. B. Paravia Edit. L. 8.

Quarizius, C. G., Die künstliche Darstellung aller gangbaren moussirenden Getränke, sowohl der Schaumweine, wie auch der verschiedenen Mineralwässer, nebst circa 500 Analysen der berühmtesten Heilquellen Deutschlands u. der angrenz. Länder. 3 Aufl. Durchaus neu nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissensch. und techn. Erfahrung bearb. von Dr. *N. Gräger.* Mit 43 Abb. (auf 4 Kupfertaf. in qu. Fol.) gr. 8. (VI, 203 S.) Weimar, B. F. Voigt. 1 Thlr. 9 Gr.

Radakowitsch, Nikol., Ueber den Kreisprocess der mechanischen Wärmetheorie und die Constanz der spec. Wärmen der Gase. gr. 8. (X, 123 S.) Göttingen, Dieterich. 16 Gr.
Raulin, J., Etudes chimiques sur la végétation. Propositions données par la Faculté. Thèses pour le doccien élève de l'Ecole normale. In -8°. 213 pp. et 1 pl. Paris, impr. Martinet; lib. V. Masson et fils.
Reess, Priv.-Doc. Dr. **Max**, Botanische Untersuchungen über die Alkoholgährungspilze. Mit 4 lith. Taf. und 3 eingedr. Holzschn. gr. 8. (VIII, 88 S.) Leipzig, Felix. $1^1/_3$ Thlr.
Regnault, V., Cours élémentaire de chimie. 6. édit. T. 4. Chimie organique. Gr. in -18. 600 pp. et 81 fig. Paris, impr. Martinet; lib. V. Masson et fils; Garnier frères.
Reimann, Prof. Dr. **A.**, Grundriss der Chemie. Ein Leitfaden für den Unterricht in Realschulen und ihnen verwandten Lehranstalten. Nebst einem Anhange, enth. stöchiometr. Aufgaben zu den Nichtmetallen und ihren wichtigsten unorganischen Verbindungen. 2.umgearb. Aufl. 8. (VI, 130 S.) Saalfeld, Niese. $^1/_3$ Thlr.
Rivière, A., La chimie au XVIII. siècle. Discours de réception à l'Académie de Rouen. In -8°. 19 pp. Rouen, impr. Cagniard.
Robert, Dr. **Aimé**, Notice sur l'eau sulfatée-calcique, alcaline et lithinée de Martigny-les-Bains, près Lamarche (Vosges). In 12°. 36 pp. et carte. Strassbourg, impr. Silbermann.
Roscoe, H. E., Spectrum Analysis. Six lectures delivered in 1868, before the Society of Apothecaries of Loodon, with appendices, coloured plates and illustrations. 2nd. edit. 8vo. 406 pp. cloth. London, Marmillan. 21 s.
———— Die Spectralanalyse in einer Reihe von 6 Vories. mit wissensch. Nachträgen. Autorisirte deutsche Ausgabe bearb. v. *Schorlemmer*. Mit 80 in den Text eingedr. Holzst. 6 Chromolith., 2 Spectraltaf. (in Holzschn. in gr. 8 u. qu. 4) etc. gr. 8. (X, 300 S.) Braunschweig, Vieweg & Sohn. 3 Thlr.
Rath, J., Beiträge zur Petrographie der plutonischen Gesteinen gestützt auf die von 1861—1868 veröffentlichten Analysen. 4. Berlin, Dümmler's Verlag. 3 Thlr. 5 Gr.
Rüdorff, Dr. **F.**, Anleitung zur chemischen Analyse für Anfänger, bes. für den Unterricht an Real- und Gewerbeschulen. 2. verb. Aufl. gr. 8. (47 S.) Berlin, Guttentag. 6 Gr.
———— Grundriss der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Mit in den Text gedr. Holzschn. 2. verb. Aufl. gr. 8. (VIII, 320 S.) Ebenda. $1^1/_6$ Thlr.
Ruprecht, C. J. F. W., Bibliotheca medico-chirurgica, pharmaceutico-chemica et veterinaria oder geordnete Uebersicht aller in Deutschland und dem Auslande neu erschienenen medicinisch-chirurgisch-geburtshülflich-pharmaceutisch-chemischen und veterinär-wissenschaftlichen Bücher. 23. Jahrg. 2. Heft. Juli—December 1869. gr. 8. (II u. S. 62—153.) Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag. 7 Gr.
Sacc, Prof., Eléments de chimie minérale ou synthétique. In -18jésus, 372 pp. St-Nicolas-de-Port, impr. Lacroix; Paris, lib. E. Lacroix. 3 fr.
Schatz, Reactionsschema für d. qualitative Analyse zum Gebrauche für chemische Laboratorien zusammengestellt. 1 Bl. lith. und color. Fol. Berlin, A. Hirschwald. In Umschlag $^1/_2$ Thlr.
Schneider, A., Die rationelle Fabrication der Kartoffelstärke und des Syrups und Zuckers aus derselben. gr. 8. (16 S. mit 1 lith. Tafel in qu. Folio). Berlin, Kortkampf. Verklebt. $^1/_3$ Thlr.
Schultze, Gebr. **H.** u. **R.**, Lehrbuch der Fabrication von Mineralwässern. Berlin. Louis Gerschel.
Schwarzkopf, Prof. Dr. Archim. v. Handbuch der Pharmacognosie und Pharmacologie. 1. Thl. a. u. d. T.: die Arzneimittel aus dem unorganischen Naturreiche. gr. 8. (XII, 552 SS.) Leipzig, C. F. Winter. 3 Thlr.
Scoutetten, Prof., Du Chloral. Résumé de son histoire chimique et thérapeutique. In -8°. 48pp. Paris, impr. Bonaventure.
Sell, E., Grundzüge d. modernen Chemie. Berlin, Hirschwald. 2. Bd. Organ. Chemie. 3 Thlr.
Shuttleworth, U. J. K., First Principles of Modern Chemistry. 2nd. edit. revised and corrected. Post 8vo. 222 pp. cloth. London, Churchill. 4 s. 6 d.
Silva M,. H., Notice sur les eaux de Cambo. In -8°. 16 pp. Paris, impr. Alcan-Lévy.
Slater, J. W., Handbook of Chemical Analysis for practical Man. 3d. edit. post 8vo. 400 pp. half bound. London, Mackanzie. 6 s.
Slawik, Aug., Die Kalifrage vom Standpunkte der Landwirthe u. Zuckerfabrikanten besprochen. gr. 8. (16 SS.). Teschen (Wien, Faesy & Frick). 8 gr.
Smith's, Dav., Practisches Laboratorium des Färbers und Coloristen. Nebst beigefügten Probemustern in Stoffen und einer fassl. prakt. Anweisung zur Foulardmaschinenfärberei. Deutsch von *Charles Dubois*. 2. vermehrte Aufl. gr. 8. (VIII, 84 SS.) Berlin, Mode's Verl. geb. $2^1/_2$ Thlr.
Sobrero, Ascanio, Manuale di chimica applicata alle arti. vol. IV. Parte I. in -8. 279 pag. Torino, tipografia Editrice. L. 3,00.
Sonnenschein, Prof. Dr. **Fr. L.**, Handbuch der analytischen Chemie. Mit Benutzung der neuesten Erfahrungen hersg. Qualitative Analyse. gr. 8. (VIII, 246 SS.). Berlin, A. Hirschwald. $1^5/_6$ Thlr.
Traill, G., An Elementary Treatise on Quartz and Opal. New edit. greatly enlarged, square 16 mo. (Edinburgh, Marlachlan). 90 pp. cloth. London, Simpkin. 6 s.
Traités (les) de commerce de 1860 et l'industrie des produits chimiques. Observations adressées

à M. le ministre de l'agriculture et du commerce par le syndicat des produits chimiques des diverses régions de la France. In -8°. 16 pp. Paris, impr. Raçon et Co.

Trauzl, La Dynamite, substance explosive inventée par *M. A. Nobel.* Extrait d'une brochure allemande de M. J. Trauzl. Avec notes du traducteur. In -8. 127 pp. et 2 pl. Paris, impr Viéville et Capiomont.

Troska, R., Compendium der gesammten Kohlen-, Erz-, Metall- und Maschinenproduction in Deutschland. Ein Adressbuch sämmtlicher Gruben, Hütten u. Maschinenbauanstalten etc. Leipzig, Pardubitz. 5 Thlr.

Tschermak, G., Nachrichten über den Meteoritenfall bei Murzuk im December 1869. [Aus den Sitzungsber. d. k. Acad. der Wissensch.] Lex. 8. (3 S.) Wien, Gerold's Sohn. $1^1/_2$ gr.

Tyndal, Prof., **John**, Faraday u. seine Entdeckungen. Eine Gedenkschrift. Autorisirte deutsche Uebersetzung, herausg. durch *H. Helmholtz.* gr. 8. (XIV, 210 SS.) Braunschweig, Vieweg & Sohn. $1^1/_3$ Thlr

Uzielli, Gustave, Sur l'application du sulfure de carbone à l'étouffement des chrysalides des vers à soie, la conservation et l'exportation des cocons d'après des expériences faites par MM. *Beccari* et *Uzielli.* Memoire in -8. 24 pp. con carta. Firenze 1869.

Varvelli, Giovanni, Teorica dei vapori. Dissertazione e tesi. in 8. pag. 34. Torino 1869, tip. Candeletti.

Ville, G., Les Engrais chimiques. Entretiens agricoles donnés au champ d'expériences de Vincennes, elans la saison de 1868. Gravures et Planches. T. 2. In -18° jésus. 409 pp. Orléans impr. Jacob; Paris, Lib. agricole de la maison rustique. 3 fr. 50 c.

Ville, G., Prof. Die chemischen Dünger. Landwirthsch. Vorträge gehalten auf dem Versuchsfelde von Vincennes. Nach der 3. Aufl. des franz. Textes übersetzt. In -12°. 334 pp. et pl. Strasbourg, impr. Heitz; lib. Treuttel et Wurtz.

Ville, Giorgio, I concimi chimici. Trattenimenti agrari del 1868. Prima versione italiana autorizzata dall'autore per *Luigi Mussa.* Parte seconda in -12. 312 pag. Torino, Unione tip. Editrice. L. 2, 00

Vogel, Dr., **Herm.**, Lehrbuch der Photographie. Nach Vorlesungen gehalten an der königl Gewerbe-Academie zu Berlin. 2 Abth. 2 Liefrg. [Schluss des Werkes]. Schluss der Praxis d Photographie und Kunst der Photographie. Mit 4 in den Text eingeklebten Photogr. und 2 eingedr. Holzschn. gr. 8. (X. u. S. 277—494.) Berlin, Oppenheim. 1 Thlr. complet. 3 Thlr

Volhard, Prof. Dr. **Jak.**, Die Begründung der Chemie durch Lavoisier. [Aus d. Journ. f. pr. Chemie.] gr. 8. (47 SS.) Leipzig, Barth. $^1/_3$ Thlr

Wagner, R., Atomgewichte der Elemente. gr. Fol. Würzburg, Stahel. 3 gr.

Ward, T., First Lessons in Inorganic Chemistry. 12 mo. (Manchester, Heywood.) 390 pp. cloth. London, Simpkin. 2 s.

Wedelstädt, L. v., Elektricität, Wärme, Licht. Versuch d. Lösung d. Problems der Weltbildung, Weltbewegung u. Welterhaltung. gr. 8. (VI, 112 SS.) Berlin, Lüderitz' Verlag. 18 gr.

Wells, D. A., und **Young, Fr.**, Familiar Science, or the Practical Application of the Principles of Natural and Physical Science to the employments and necessities of Common Life. New edit. illustrated with engravings. 12 mo. 380 pp. half bound. London. Allmann. 2 s. 6 d

Wittstein, Dr. **G. C.**, Taschenbuch der Geheimmittellehre. Zunächst für Aerzte und Apotheker, dann zur Belehrung und Warnung für Jedermann herausgegeb. 3. verm. Aufl. 8. (VI, 252 SS.) Nördlingen, Beck. $^5/_6$ Thlr.

Wolf, Dr., **Armand**, Ueber die Bestimmung der wasserhaltenden Kraft des Bodens. 8. (40 S. mit eingedr. Holzschnitten.) Jena, F. Mauke u. Co. 6 gr.

Wörterbuch, Technologisches, in deutscher, französischer und engl. Sprache, Gewerbe, Civil- u. Militärbaukunst, Artillerie, Maschinenbau etc. umfassend; bearb. von *E. Althans, L. Bach, J. Hartmann* etc. und herausg. von Dr. *C. Rumpf*, Dr. *O. Mothes*, *W. Unverzagt.* Mit einem Vorworte v. Dir. Karl Karmarsch. 2. Bd. Englisch-Deutsch-Französisch. Herausgeb. von Dr. *O. Mothes.* 2. vollständig umgearb. Aufl. Lex. 8. (VIII, 663 SS.) Wiesbaden, Kreidel. $3^1/_3$ Thlr complet. $9^1/_3$ Thlr.

Wurtz, A., Dictionnaire de Chimie pure et appliquée, comprenant: la chimie organique et inorganique, la chimie appliquée à l'industrie, à l'agriculture et aux arts, la chimie analytique, la chimie physique et la minéralogie. 9. fascicule. In -8°. à 2 col. pp 1281—1440 Paris impr. Claye; lib. L. Hachette et Co. 3 fr. 50 c.

——— Geschichte der chemischen Theorien seit Lavoisier bis auf unsere Zeit. Deutsch von Dr. *Alph. Oppenheim.* Berlin, Oppenheim. 24 gr.

Zängerle, Prof. Dr. **M.**, Lehrbuch der Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft für den Unterricht an techn. Lehranstalten bearb. 2 Abth. Specielle Chemie. 3. Lfg. gr. 8. (S. 431—652 mit eingedr. Holzschn.) München, Grubert. $^1/_3$ Thlr.

Zantedeschi, Prof. **Cav. Fr.**, Intorno all' Elettro-chimica applicata all' industria ed alle belle arti; lettera all' Ill. Sig. Ing. Besso. in -4. Venezia, tip. Antonelli.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 52. **Chemisches Central-Blatt.** 28. December 1870.

Wöchentlich erscheint 1 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. I. Jahrgang.

Wochenbericht.

J. Thomsen, Ueber einige Constante des Wasserstoffes und des Sauerstoffes. *(Ber. ch. Ges. III. 927.)* — **J. A. Groshans**, Ueber die spec. Wärmen der flüssigen und festen Körper. *(Arch. néerl. V. 193.)* — **J. Thomsen** beschreibt *einige Vorlesungsversuche.* 1) *Reciproke Verbrennung der Elemente des Wassers.* Man fertigt zwei, 1 Ctmtr. lange und 1 Mmtr. weite Platinröhrchen durch Zusammenrollen ganz dünnen Platinblechs, schmilzt diese in enge Glasröhren ein u. steckt sie, 1—1,5 Ctmtr. von einander, in einen Kautschuckpfropfen. Das eine Rohr verbindet man mit dem Sauerstoffbehälter, das andere mit dem des Wasserstoffes, zündet den Wasserstoff an und steckt den Kork dann in einen 10—15 Ctmtr. langen, oben stark verjüngten Glascylinder. Der Wasserstoff brennt nun im Sauerstoff. Dreht man nun den Hahn des Sauerstoffbehälters langsam zurück, so dehnt sich die Wasserstoffflamme stark aus und verschwindet anscheinend einige Augenblicke, dann aber tritt die Flamme an der Sauerstoffröhre hervor und nun brennt der Sauerstoff fortwährend im Wasserstoff. Oeffnet man jetzt den Sauerstoffhahn allmälig, so zieht sich die Flamme nach dem Wasserstoffrohre hinüber und es brennt dann wieder der Wasserstoff im Sauerstoff. Das Phänomen lässt sich beliebig oft wiederholen. Während der Sauerstoff brennt, tritt ein Ueberschuss von Wasserstoff aus der obern Mündung des Cylinders und lässt sich entzünden, so dass man gleichzeitig die Verbrennung des Wasserstoffes an der Luft und die des Sauerstoffes im Wasserstoffe demonstriren kann. 2) *Verbrennung des Sauerstoffes mit russender Flamme.* Man bringt Benzol in einem etwas langhalsigen Kolben zum Sieden, der mit einem doppelt durchbohrten Korke geschlossen ist; im Korke befinden sich zwei Glasröhren, eine von 1 Ctmtr. Weite, die andere enger und etwas zur Seite gebogen. Wenn die Dämpfe die Mündung der weiten Röhre erreichen, zündet man sie an und führt dann ein Rohr, dessen mit einer Platinröhre versehene Mündung nach oben gebogen und das von einem schwachen Sauerstoffstrome durchströmt ist, durch die Flamme in den Kolben hinunter. Ein Kork an der Sauerstoffröhre schliesst das weitere Rohr des Kolbens, die Benzolflamme erlischt und die Dämpfe gehen durch das Seitenrohr fort, während der Sauerstoff im Benzoldampfe mit stark russender Flamme fortbrennt. 3) *Oxydation und Reduction und die sie begleitenden Gewichtsveränderungen.* Kupferoxyd wird mit etwas Gummiwasser zu einem steifen Teige zusammengerieben, aus welchem etwas flach gedrückte Cylinder von etwa 1 Ctmtr. Durchmesser und 3 Ctmtr. Länge geformt werden; diese werden getrocknet, geglüht und bei niederer Temperatur durch Wasserstoff reducirt. Man umwickelt den Cylinder mit einigen Umgängen Platindraht, dessen Ende in eine Glasröhre eingeschmolzen ist. Man füllt dann zwei kleine tubulirte Glasglocken durch den Tubus, die eine mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff, die Wasserstoffglocke hat die Mündung nach unten, die Sauerstoffglocke nach oben, erwärmt den Kupfercylinder etwas, ohne ihn glühend zu machen, und führt ihn in die Sauerstoffglocke, wo er plötzlich glühend wird und

zu glühen fortfährt, bis die Oxydation zu Ende ist. Führt man ihn, wenn das Glühen aufgehört hat, in die Wasserstoffglocke, so geräth er wieder in heftiges Glühen und die Glocke beschlägt sich reichlich mit Wasser. Die Gewichtsveränderung beträgt fast einen Gramm und lässt sich durch eine gewöhnliche Handwage nachweisen. *(Ber. ch. Ges. III. 930.)* – Um mit dem *Bunsen'schen Brenner* möglichst hohe Hitzegrade zu erreichen, giebt **J. Lawr. Smith** der Ausströmungsöffnung eine andere Form, indem er das auch bei den Brennern an Erlenmeyer's Verbrennungsofen angewendete Gore'sche Princip, die Flamme breit zu drücken, braucht. Die Brenner an Erlenmeyer'schen Ofen sind spaltförmig und der Spalt soll nach Vf. beim Verbrauch von etwa 5,5 Cubikfuss Gas per Stunde 2 Mmtr. breit und 40 Mmtr. lang sein. Vf. lässt zwei solche Spalten sich rechtwinklig kreuzen und erreicht mit diesem Brenner so hohe Hitzegrade, wie mit dem Gebläse. *(Sill. J. [2] L. 341.)* – **Fred. E. Stimpson**, Ueber Farmer's Theorem *(a. a. O. 372.)* — **B. Silliman**, Bemerkungen zur Abhandlung von Stimpson *(a. a. O. 376.)* — ***B. Silliman**, Bestimmung des Leuchtvermögens eines reichen Gases durch Beimischung eines armen von bekannten Werthe: die Mischungsmethode *(a. a. O. 379.)* — ***J. M. Silliman**, Untersuchung der Bessemerflamme mit gefärbten Gläsern und mit dem Spectroskope. *(Sill. J. [2] L. 297.)* – **Cleveland Abbe**, Ueber den Zusammenhang zwischen der irdischen Temperatur und den Sonnenflecken. *(Sill. J. [2] L. 345.)* — **C. A. Young**, Photographie einer Sonnenprotuberanz *(a. a. O. 404.)* — **F. Kohlrausch** und **Francis E. Loomis**, Einfluss der Temperatur auf den Elasticitätsmodulus einiger Metalle (Eisen, Kupfer, Messing). *(Sill. J. [2] L. 350.)*

A. Butlerow beschreibt die *Einwirkung von Phosgen auf Zinkmethyl*. Vf. hat früher gezeigt, dass das Phosgen vom Zinkmethyl bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° langsam absorbirt wird und eine krystallinische Verbindung, $2Zn(CH_3)_2.C_2H_3O.Cl$, entsteht, aus welcher Wasser Trimethylcarbinol abscheidet. Da hierbei auch etwas Essigsäure gefunden wurde, so wurde Zinkmethyldampf und Phosgengas bei gewöhnlicher Temperatur, bei 150°, 170° und 200° mit einander in Berührung gebracht, ohne dass Essigsäure entstand; es hatte sich nur wenig der krystallinischen Verbindung gebildet. Auch bei Behandlung des Gasgemenges mit siedendem Wasser entstand keine Essigsäure. Endlich wurde noch Zinkmethyl mit flüssigem Phosgen im geschlossenen Rohre erst eine Nacht in Berührung gelassen, und dann noch $^1/_2$ St. im Wasserbade erhitzt, wobei sich zwar Trimethylcarbinol, aber keine Essigsäure bildete. Die früher beobachtete Essigsäure kann daher wohl durch Zerstörung des Trimethylcarbinols entstanden sein. Vf. fügt hinzu, es sei bemerkenswerth, wie träge das Phosgen selbst auf Zinkmethyl wirke; die Reaction, welche bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur vor sich gehe, wird durch Erhitzen nicht beschleunigt; der Einfluss der Zeit macht sich hier besonders geltend. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 522.)* – **A. Butlerow**, Die Constitution einiger ungesättigten Kohlenwasserstoffe. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 523; C.-Bl. 1870. 674.)* — **W. Sorokin** hat *das Verhalten einiger Haloidverbindungen des Aethylens und Propylens gegen Jodwasserstoff* untersucht. Chlorjodäthylen (aus Chlorjod und Aethylen, Siedep. 140°) entwickelte beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure viel Aethylen; beim Erwärmen im Wasserbade entweicht weniger Aethylen und es bleibt viel Chlorjodäthylen unverändert, dem Aethylenbromür beigemengt ist. Beim Kochen von Aethylenbromür mit Jodwasserstoffsäure wird bedeutend weniger Aethylen frei und es bildet sich vornehmlich Aethylenjodür; letzteres in noch grösserer Menge im Wasserbade oder bei gewöhnlicher Temperatur. Aus Chlorjodäthylen oder Aethylenbromür wird durch Zink und Schwefelsäure Aethylen regenerirt. — Chlorjodpropylen entwickelt beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure fast kein Gas und es bildet sich Pseudopropyljodür durch Austausch von J gegen Cl in C_3H_6ClJ u. Umwandlung des $C_3H_6J_2$ durch HJ in C_3H_7J. Der Unterschied im Verhalten des Aethylenjodür und Propylenjodür gegen Jodwasserstoff erklärt sich aus der verschiedenen Stellung der Jodatome. Im Aethylenjodür sind sie symmetrisch; im Propylenjodür, $CH_3—CHJ—CH_2J$, dagegen wird dasjenige Jodatom ausgeschieden, welches mit dem am stärksten hydrogenisirten Kohlenstoffe verbunden ist. Aus der Bildung des Pseudopropyljodürs lässt sich kein Schluss auf die Constitution von C_3H_6ClJ ziehen. Würde blos Cl gegen H ausgetauscht, so hätte man allerdings $CH_3—CHJ—CH_2Cl$ anzunehmen; da es aber wahrscheinlicher ist, dass erst $C_3H_6J_2$ gebildet wird, so müssen $CH_3—CHCl—CH_2J$ ebenso wie $CH_3—CHJ—CH_2Cl$ dasselbe $CH_3—CHJ—CH_2J$ liefern. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 518.)* — **G. Glinsky** berichtet über das *Cyanchlorhydrin des Aethylglycerins und über Monochlormilchsäure*. Chloraldehyd (aus Chlorvinyl und unterchloriger Säure) gab Vf. (Ztschr. Ch. [2] IV. 617) Cyanaldehyd, ein braunes, leicht zersetzbares Oel, welches er, im Widerspruche mit seiner früheren Angabe, vergeblich zu Cyanessigsäure zu oxydiren versuchte. Beim Behandeln mit Salzsäure lieferte es aber Salmiak und Chlormilchsäure, die durch Aether entzogen wurde. Die Bildung der letzteren könnte auf zweierlei Weise erklärt werden: $CHO—CH_2.CN + HCl = CHCl(HO)—CH_2.CN$ und $CHCl(HO)—CH_2.CN + HCl + H_2O = CHCl(HO)—CH_2.CO_2H + NH_4Cl$; oder $CHO—CH_2.CN + HCl + H_2O = CHO—CH_2.CO_2H + NH_4Cl$ und $CHO—CH_2.CO_2H + HCl = CHCl(HO)—CH_2.CO_2H$. Bei der Bereitung des Chloraldehyds aus Chlorvinyl giesst man die Flüssigkeit vom Niederschlage ab.

wäscht diesen noch zweimal mit Wasser und vereinigt Flüssigkeit und Waschwässer, die nach 1—2 Tagen in der Kälte eine weisse krystallinische Kruste, eine Verbindung des Chloraldehyds mit Calomel absetzen. Die vorsichtig abgegossene Flüssigkeit beginnt bei 22° zu sieden; dann steigt die Temperatur langsam auf 97° und hält sich hier einige Zeit, wobei eine schwere wässrige Flüssigkeit und einige ölige Tropfen (wahrscheinlich höher gechlorte Aethylene) übergehen. Destillirt kein Oel mehr und steigt die Temperatur über 97°, so wird die Vorlage gewechselt und so lange destillirt, als das Destillat mit Cyankalium noch eine ölige Emulsion bildet. Das unter 97° Siedende erwärmt sich beim Schütteln mit Natriumdisulphit und erstarrt zur körnigen Masse. Es ist hiermit wohl die Möglichkeit gegeben, den Chloraldehyd rein abzuscheiden. — Auf das zweite Destillat lässt man das fein gepulverte Cyankalium im Probirröhrchen einwirken, leitet die Reaction durch Erwärmen mit der Hand ein, muss aber dann schnell gut kühlen. Die wässrige Flüssigkeit und das abgeschiedene Oel färben sich schnell braun. Man hebt die wässrige Flüssigkeit ab und wäscht das Oel so lange mit Wasser, bis das Oel farblos ist und das Waschwasser nicht mehr durch salpetersaures Silber gefällt wird. Das Oel hat einen ziemlich angenehmen Geruch und einen süssen, schwach brennenden Geschmack, siedet nicht unzersetzt, selbst nicht im Vacuum und brennt mit grüner Flamme. Es löst sich ohne Gasentwickelung in Salpetersäure und in Salzsäure, wird aber durch letztere zersetzt in Salmiak, Chlormilchsäure, Essigsäure und eine syrupförmige Säure. Das Oel enthielt nur 24,5 p. c. Cl (statt 33,6 für $\Theta_3H_4ClN\Theta$), indem wahrscheinlich das Dicyanhydrin des Aethylglycerins beigemengt war. Wird das Oel mit Wasser destillirt, so geht zunächst ein chlorreiches Product über, dem ein an Chlor ärmeres folgt; gleichzeitig tritt dabei Salzsäure und Blausäure auf. Bei wiederholter Destillation des ersten Products mit Wasser geht ein Product über, das annähernd die Zusammensetzung des Cyanchlorhydrins, $\Theta_3H_4Cl\Theta N\Theta$, zeigt (gef. 36,6 p. c. Θ, 4,43 H, 31,97 Cl; ber. 34,1 Θ, 3,79 H, 33,65 Cl). Im Vacuum stieg die Temp. schnell auf 115 bis 116° und es ging dabei fast $^2/_3$ des Oeles über (mit 24,4 p. c. Cl). Wahrscheinlich entsteht die Chlormilchsäure nicht aus dem Cyanaldehyd, sondern aus dem Cyanchlorhydrin: $\Theta_2H_3Cl + ClH\Theta = \Theta_2H_3Cl_2H\Theta$; $\Theta_2H_3Cl_2H\Theta + K\Theta N = \Theta_2H_3Cl\Theta N\Theta H + KCl$. Man erhält die Chlormilchsäure, wenn man das beschriebene Oel in Salzsäure löst, die Lösung zur Verjagung der Salzsäure und Essigsäure wiederholt mit Wasser eindampft und den Rückstand mit Aether auszieht; die ersten Auszüge hinterlassen einen langsam krystallisirenden Syrup, der Rückstand des letzten krystallisirt sofort; man krystallisirt aus Aether um. Zur Zersetzung kann man auch HBr oder HJ anwenden; mit HJ entsteht aber gleichzeitig eine andere zerfliessliche Säure. Die Chlormilchsäure, $\Theta_3H_5Cl\Theta_3$, krystallisirt in unregelmässigen Blättchen, ist farblos, geruchlos, luftbeständig und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Schmelzp. 81°. Schmeckt stark sauer und löst Zink. Sublimirt zum Theil unzersetzt; ein Theil zerfällt in Salzsäure und eine braune, nicht flüchtige Substanz. Das Zinksalz $(\Theta_3H_4Cl\Theta_3)_2Zn + 3H_2\Theta$, erhält man rein aus der krystallisirten Säure; krystallisirt im trocknen Vacuum in ziemlich dicken, unregelmässig verwachsenen, vierseitigen Tafeln, verwittert leicht, bräunt sich über 100°, bläht sich bei 190° auf und entwickelt Aldehydgeruch; beim Kochen mit Wasser entwickelt das Salz Aldehyd; ein anderes Zinksalz, mit $3\frac{1}{2}H_2\Theta$, erhält man durch Auflösen von Zink bei 50° und Verdunsten im trocknen Vacuum; aufeinander gelagerte dünne, mikroskopische Blättchen (das analysirte Salz war über Schwefelsäure getrocknet). Das Silbersalz, $\Theta_3H_4ClAg\Theta_3$, erhält man durch Sättigen der schwach erwärmten Säure mit kohlensaurem Silber; seidenglänzende Krystallbüschel, die sich wie die Lösung leicht im Lichte färben, sich beim Erhitzen schnell bräunen und bei 125° Aldehyd entwickeln. Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Salz in Kohlensäure, Chlorsilber und Aldehyd. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 513.)* — **Carl Schmidt** beschreibt *einige sich vom normalen Propylalkohol ableitende Verbindungen*. Der Propylalkohol wurde aus dem Vorlaufe des Fuselöles dargestellt, jedoch nur durch fractionirte Destillation, ohne vorgängige Behandlung mit Natrium. Vf. fand den Siedepunkt des Alkohols bei 96—99°, den des Propylbromürs (9 Thl. Alkohol, 10 Brom, 1 Phosphor) bei 71,5, den des Propyljodürs bei 100—102°. Der Ameisensäure-Propyläther, $\Theta_3H_7.\Theta H\Theta_2$, (aus ameisens. Natron u. Propylbromür) siedete bei 74°. Propylsulphocyanid, $\Theta_3H_7.S.\Theta N$, bildet sich aus dem Bromür und Sulphocyankalium mit Weingeist, besser in der Kälte als in der Wärme, da letztere leicht Zersetzung verursacht; ölige, bei 163° siedende, unangenehm riechende Flüssigkeit, gehört nicht der Senfölreihe an. Die Propylschwefelsäure, aus dem Alkohol und Schwefelsäure dargestellt, bildet das Barytsalz $(\Theta_3H_7S\Theta_4)_2Ba + 3H_2\Theta$. Propylamin, $\Theta_3H_7.NH_2$, neben Di- u. Tripropylamin aus Propylbromür und alkoholischem Ammoniak erhalten und durch fractionirte Destillation von diesen getrennt, bildet eine bei 78—80° siedende Flüssigkeit. Das salzsaure Salz ist sehr hygroskopisch, das Platinsalz, $(\Theta_3H_7.NH_2.HCl)PtCl_4$, ist hellgelb, das schwefelsaure Salz, $(\Theta_3H_7.NH_2)_2S\Theta_4$, krystallisirt schwierig. Das Dipropylamin liess sich vom Tripropylamin durch Fractioniren nicht trennen. Das Propylcyanür, $\Theta_3H_7.N\Theta$, aus dem Bromür und Cyansilber erhalten, ist eine bei 95 bis 100° siedende stinkende Flüssigkeit; sein Isomeres, das Butyronitril, welches Vf. aus Propylbromür und Cyankalium, jedoch nicht frei von Propylcyanür, erhielt, siedet höher,

bei 115—117°. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 576.)* — **Krasowsky** hat *einige Reactionen mit dem Merkurallyl* angestellt. Ein Gemenge von 15 Grm. Jodallyl und 1,5 Grm. Essigäther gab mit Natriumamalgam Quecksilberallyljodür, $(C_3H_5).HgJ$, eine flüchtige Verbindung vom Geruche des Diallys, welche beim Erhitzen mit wässriger Jodkaliumlösung im geschlossenen Rohre auf 100° in Diallyl und Quecksilber zerfällt. Bei dreitägigem Erhitzen von Quecksilberallyljodür mit Allyljodür und Eisenfeilspänen auf 100° blieb das weisse Quecksilberallyljodür unverändert und es bildete sich nur wenig einer nach Diallyl riechenden Verbindung; bei eintägiger Behandlung beider Jodüre mit Zink hatte sich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas gebildet, ohne dass das weisse Quecksilberallyljodür verändert worden war und der Röhreninhalt gab mit Wasser kein Gas, das durch Zersetzung von Zinkallyl hätte entstehen können. Umgiesst man Quecksilberallyljodür mit Zinkäthyl, so scheidet sich Quecksilber ab und es entsteht Merkuräthyl. Feuchtes Silberoxyd bildet mit unter Alkohol befindlichem Merkurallyljodür langsam Jodsilber und eine alkalische Flüssigkeit (Quecksilberallylhydrat, $Hg.C_3H_5.OH$); beim Erwärmen entsteht unter Abscheidung von Silber ein flüchtiger übelriechender Körper; im trocknen Vacuum scheidet die Flüssigkeit in Wasser lösliche Krystalle und sehr viel Oel ab. Durch Sättigen der ursprünglichen Lösung mit Säuren werden krystallisirte Salze erhalten; das Chlorür ist sehr schwer löslich. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 527.)* — **W. Morkownikoff**, Ueber *Oxy-Isocapryl- und Oxy-Isobaldriansäure; Dipseudopropyl-Keton.* Die mit der Dimethyloxalsäure identische Oxy-Isobuttersäure besitzt entweder die Constitution $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\end{matrix}\right\}CH.CO_2H$ oder $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH).CO_2H$; im ersteren Falle würde sie bei der Oxydation Isobernsteinsäure oder Propionsäure oder Oxyaceton liefern, im letzteren Falle aber Aceton. Letzteres ergab der Versuch. Um dies an einer Säure der Pseudoreihe zu bestätigen, wurden etwas mehr als 2 Mol. Pseudopropyljodid mit Oxaläther und Zink einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann im Wasserbade erwärmt (wodurch sich noch einmal so viel Product bildet), dann mit Wasser verdünnt, das Zinkoxyd an Salzsäure gebunden und so lange destillirt, als noch Oeltropfen übergingen. Der vom Oele bei 180—205° übergehende Antheil wurde 6 Stunden lang mit einer schwachen Kalilösung gelinde gekocht und fractionirt, wobei das Meiste bei 198—200° überging: *Oxy-Isocapryl-Aether*, $C_8H_{15}(C_2H_5)O_3$, dicke blassgelbe Flüssigkeit, schwach riechend; Siedep. 202—204° (corr.); wird von conc. Kalilauge selbst bei 130° nicht angegriffen, von überschüssigem Aetzbaryt langsam bei 160° zersetzt, am Besten mit alkoholischer Kalilösung bei 100° verseift. Nach dem Verjagen des Alkohols erstarrt die Flüssigkeit durch Salzsäure zum Brei. Die aus Wasser umkrystallisirte Oxy-Isocaprylsäure, $(C_3H_7)_2C(OH).CO_2H$, krystallisirt in farblosen feinen Nadeln, beim Verdunsten sogar in ziemlich grossen, durchsichtigen flachen Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und in Aether. Schmilzt unter Wasser und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen; schmilzt bei 110—111° und bleibt oft bis zu 80° noch flüssig. Sublimirt über dem Schmelzpunkte in langen Nadeln. Die Säuren dieser Gruppe (Oxyisobuttersäure und Oxyisocaprinsäure) zeigen überhaupt eine grosse Uebereinstimmung; sie sublimiren unzersetzt, ihre Löslichkeit nimmt mit wachsendem Molekül ab und auch die Krystallform scheint identisch zu sein. Das Bariumsalz, $(C_8H_{15}O_3)_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen prismatischen Nadeln, scheint leicht zu verwittern (die Krystalle werden matt); (gefunden 9,09, berechnet 10,6 p. c. H_2O). Das Calciumsalz löst sich leicht in Wasser und krystallisirt schlecht; das Zinksalz fällt als weisser flockiger Niederschlag beim Erwärmen des Ammoniumsalzes mit Zinkvitriol. — Die *Oxy-Isobaldriansäure*, $C_3H_7.CH(OH).CO_2H$, ist in der zur Reinigung des rohen Oxyisocaprylsäureäthers benutzten Kalilauge enthalten, dem sie mit Schwefelsäure und Aether entzogen wird; dicke, im Exsiciator erstarrende Flüssigkeit. Das Bariumsalz, $(C_5H_9O_3)_2Ba$, fällt man mit Alkohol aus der conc. wässrigen Lösung; die wässrige Lösung giebt beim Eindampfen einen Syrup, beim freiwilligen Verdunsten undeutliche Krystallwarzen; das durch Fällung erhaltene Silbersalz löst sich wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem, aus welchem es in Dendriten nachschiesst. Das Zinksalz erhält man als weissen flockigen Niederschlag beim Erwärmen; in kaltem und heissem Wasser schwer löslich. Diese Säure scheint mit der von Fittig und Clark aus der Brombaldriansäure erhaltenen identisch zu sein. Ausser den beiden Aethern bildet sich noch ein dritter. Erhitzt man die niederen Fractionen des Rohproductes mit Barytwasser auf 160°, und entfernt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, so erhält man beim Concentriren Nadeln. Die freie Säure bildet weisse in Wasser leicht lösliche Nadeln, sublimirt unter 100 in weissen Nadeln, die bei 91—92° schmelzen und bei 85° erstarren. Vielleicht ist das die der Amyläthyl-Hydroxalsäure von Frankland und Duppa analoge Aethersäure $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_2H_5O\end{matrix}\right\}CH.CO_2H$. — *Dipseudoparylketon*, $(C_3H_7)_2CO$, erhält man beim Oxydiren von 3 Thl. Oxyisocaprylsäure mit 2 Thl. Kaliumdichromat und 3 Thl. Schwefelsäure mit wenig Wasser unter gleichzeitiger Ausscheidung eines Harzes. Das Keton wird abdestillirt, das Destillat mit Glaubersalz gesättigt und noch-

mals destillirt; bei mehrfacher Widerholung dieses Verfahrens erhielt man zuletzt das Keton mit wenig Wasser, aus welchem der grösste Theil durch Glaubersalz gefällt wird. Flüchtig von ketonartigem starken Geruche, löst sich zum Theil in Wasser, siedet bei 123—125°, verbindet sich nicht mit Natriumdisulphit. — Oxyisocaprylsäure geht beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure nicht in Isocaprylsäure über, sondern liefert mehrere Jodüre, worunter, wie es scheint, auch Isopropyljodür. Ebenso verhielt sich nach Vf. die Diäthoxalsäure, wodurch sich die Säuren $(R)_2\Theta(\Theta H).\Theta_2\Theta H$ von den Säuren $R\Theta H(\Theta H).\Theta\Theta_2H$ (Milchsäure) unterscheiden, noch mehr aber durch ihr Verhalten in höherer Temperatur; die Oxyisocaprylsäure liefert beim Erhitzen mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf 160° neben Gasen eine bei 85° siedende Flüssigkeit (Θ_8H_{14}?), die in Wasser unlöslich ist und sich unter Abgabe von Bromwasserstoff lebhaft mit Brom verbindet. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 516.)* — **M. Lwow** hat von den drei möglichen *Kohlenwasserstoffen* Θ_5H_{12} (nämlich ΘH_3-ΘH_2-ΘH_2-ΘH_2-ΘH_3), dem aus Amylalkohol dargestellten ΘH_3-$\Theta H(\Theta H_3)$-ΘH_2-ΘH_3 und dem *Tetramethylformen*, $\Theta(\Theta H_3)_4$ den letzteren aus dem tertiären Butyljodür (Trimethylcarboljodür) $\Theta(\Theta H_3)_3J$ und Zinkmethyl dargestellt. Das entweichende Gas wird durch verdünnte Salzsäure gewaschen, dann mit starkem gut gekühltem Alkohol aufgenommen, durch Wasser wieder abgeschieden und in einer starkgeglühten Vorlage gesammelt, und mit Brom und mit Natrium im zugeschmolzenen Rohre bei 100° behandelt. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, siedet constant bei +9,5°, erstarrt bei —20° zu Krystallen, welche dem sublimirten Salmiak ähnlich sind. Die Analyse führte zur Formel Θ_5H_{12}. Dampfdichte gef. 2,495, ber. 2,493. — Vielleicht bildet sich der Kohlenwasserstoff auch aus Zinkmethyl und Acetonchlorid (Methylchloracetol) ΘH_3-ΘCl_2-ΘH_3. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 520.)*

H. Hartogh Heys van Zouteveen hat *Sulphocyanammonium* erhalten aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgase in Schwefelkohlenstoff färbte sich dieser gelb und setzte unter Entfärbung einen ziegelrothen Niederschlag ab. Die wässrige Lösung desselben entfärbte sich beim Einkochen auf die Hälfte unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelammonium, während sich zugleich etwas Schwefel absetzte, die rückständige Flüssigkeit enthielt nach ihrer Reaction mit Eisenchlorid Sulphocyanammonium. Es hatte sich zuerst sulphocarbaminsaures Ammonium gebildet, nach $\Theta S_2 + 2\Theta S_2 = \Theta SNH_2(NH_4)S$, wie, nach Berthelot, aus Kohlenoxysulphid und Ammoniak oxysulphocarbaminsaures Ammonium entsteht: $\Theta\Theta S + 2NH_3 = \Theta SNH_2(NH_4)\Theta$, und darauf zerfiel das sulphocarbaminsaure Ammonium in die genannten Körper: $2\,\Theta SNH_2(NH_4)S = \Theta S_2 + (NH_4)_2S + \Theta N(NH_4)S$; oder es war anfangs Ammoniumsulphocarcarbamid entstanden: $2\Theta S_2 + 4NH_3 = \Theta S(NH_4)_2S_2 + \Theta S(H_2N)_2$, wie aus Kohlensäure und Ammoniak kohlensaures Ammoniak und Carbamid, und beim Kochen entwich das Ammoniumsulphocarbonat und zurück blieb Sulphocarbamid, d. i. Sulphocyanammonium. *(Arch. néerl. V. 240.)* — **D. Mendelejeff**, Ueber die Thiosäuren. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 626.)* — **O. Lwow** erötert die Frage von der *Existenz des Antozons*. Schönbein schrieb anfangs die oxydirenden Eigenschaften des Terpentinöls einem Gehalte an Ozon zu, nahm aber später Antozon in demselben an. Auch O. Wolffenstein *(C.-Bl. 1870. 210)* fand, dass die Abscheidung von Jod aus Jodkalium durch actives Terpentinöl nicht mit Freiwerden von Sauerstoff verbunden ist, was gegen die Anwesenheit von Ozon spricht; von dem im Terpentinöl enthaltenen gewöhnlichen Sauerstoff kann aber die Reaction nicht abhängen. Nun haben Engler u. Nasse *(C.-Bl. 1870. 646)* für 2 specielle Fälle bewiesen, dass das Antozon blos gasförmiges Wasserstoffsuperoxyd ist, jedoch ihre Untersuchungen nicht auch auf den Flussspath von Wölsendorf und auf das active Terpentinöl ausgedehnt. Vf. hat daher das Verhalten des Terpentinöls einer Prüfung unterzogen. Da das Terpentinöl meist Spuren Ameisensäure (und Harz) enthält, Wasserstoffsuperoxyd aber bei Abwesenheit von freier Säure (oder Eisenvitriol) das Jodkalium nicht zersetzt, liess Verf. Terpentinöl mit conc. Kalilauge unter häufigem Schütteln einen Tag lang stehen und brachte dann eine $\frac{1}{2}$ Zoll hohe Schicht in einen völlig trocknen, mehrere Liter fassenden Kolben. Das Oel färbt feuchtes Lakmuspapier bei eintägiger Berührung nicht im mindesten roth, bläute aber auch Jodkaliumstärke nicht mehr. Nach dreitägigem Stehen in zerstreutem Sonnenlichte war das Oel noch völlig neutral, bläute aber Jodkaliumkleister schon schwach; nachdem es noch drei St. im directen Sonnenlichte gestanden hatte, reagirte es nicht im geringsten sauer, bläute aber den Kleister sofort auf's Tiefste. Mit dem Oele geschütteltes Wasser reagirte völlig neutral und zeigte nun einen Gehalt von Wasserstoffsuperoxyd; in einigen Fällen bläute es den Kleister trotz neutraler Reaction schwach, deutlich jedoch erst auf Zusatz von Eisenvitriol. Das active Princip des Terpentinöles konnte kein Ozon sein, da dieses beim Schütteln mit Wasser kein Wasserstoffsuperoxyd giebt, ebenso wenig aber auch Wasserstoffsuperoxyd, da dieses bei Abwesenheit von Säure nicht reagirt. Vf. nimmt daher an, dass das Terpentinöl eine *dritte Modification des Sauerstoffes* und zwar Sauerstoff im Zustande freier Atome [Θ] enthalten haben und nennt diese Antozon (Gewöhnlicher Sauerstoff = [ΘΘ], Ozon = [ΘΘ|Θ). Engler und Nasse fanden, dass Ozon selbst nach langem Stehen mit Wasser keine Spur Wasserstoffsuperoxyd erzeugt, dass aber elektrisirter Sauerstoff im Durchleiten durch Jodkaliumlösung viel Wasserstoffsuperoxyd bildet und glauben, dass die dem Ozon im

Zersetzungszustande zuzuschreiben sei. Vf. nimmt an, dass der atomistische Sauerstoff im Terpentinöle in lockerer, mehr physikalischer als chemischer Verbindung enthalten u. noch mit der Wärmehülle umgeben sei; dass derselbe erst nach längerer Zeit eine Harz- u. Wasserbildung herbeiführe (wird Terpentinöl mit Sauerstoff im geschlossenen Rohre mehrere Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bemerkt man Wassertropfen an d. Glaswandung), dass er mit Wasser direct Wasserstoffsuperoxyd bildet u. wie Ozon Jodkalium zersetzt. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 609.)* — **F. Beilstein** beschreibt ein Verfahren zur *Gewinnung des Jods aus Rückständen*. Enthalten sie nur Jod, so liegen keine Schwierigkeiten vor, bei Gegenwart von Brom oder Chlor verfährt man aber in folgender Weise. Die conc. Lösung (die Lösung des wenn nöthig vorher geglühten Abdampfungsrückstandes) wird mit Schwefelsäure angesäuert und salpetrige Säure (1 Th. Stärkmehl und 6 Th. rohe Salpetersäure) in dieselbe geleitet, das Jod im Bunsen'schen Filter abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Will man aus dem Filtrate das Brom abscheiden, so erwärmt man die Flüssigkeit in einer Schale zur Verjagung des gelösten Jods und destillirt mit Braunstein und Schwefelsäure; ist noch Chlor vorhanden, so wendet man entsprechend weniger Braunstein an. Die salpetrige Säure lässt sich wieder gewinnen; der in Lösung gegangene Theil lässt sich durch Schwefelsäure abscheiden, der als Stickoxyd auftretende bildet an der Luft wieder salpetrige Säure ($KJ + 2HNO_2 = KNO_2 + J + NO + H_2O$). Bei Arbeiten im Grossen könnte man die bei der Arsensäuredarstellung (zur Fuchsinbereitung) gewonnene salpetrige Säure verwenden. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 528.)* — **C. Bender** hat die *Hydrate des Magnesiumoxychlorids* mit Rücksicht auf ihre hydraulischen Eigenschaften untersucht. Geglühte Magnesia usta bildet ein dichteres Pulver, als die Mag. usta selbst, und erhärtet, wenn sie mit einer Lösung von Chlormagnesium zu einem steifen Brei angerührt wird, nach einigen Stunden. Die Analyse einer solchen 6 Mon. alten Probe führte nach Abzug der zur Kohlensäure gehörigen Magnesia, zu der Formel $MgCl_2 + 5MgO + 17H_2O$; über Schwefelsäure verlor sie $3H_2O$, bei 100° 9, bei 150—180° $11H_2O$. Durch Waschen mit kaltem Wasser geht diese Verbindung über in $MgCl_2 + 9MgO + 24H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet), welche bei 100° $9H_2O$, bei 150—180° $14H_2O$ verliert. Durch kochendes Wasser wird alles Chlormagnesium entfernt und es bleibt $2MgO + 3H_2O$ (über Schwefelsäure), das bei 100° nur schwierig 2,1 p. c. H_2O (noch nicht ein Mol.) verliert; bei 150—180° entweichen 4,3 p. c. H_2O unter Bildung von $4MgO + 5H_2O$. Alle genannten Verbindungen besitzen die Widerstandsfähigkeit von gutem Sandstein, sind schön weiss und politurfähig. Wasser, selbst kochendes, hebt den ursprünglichen Zusammenhang nicht auf. Die Verbindung $2MgO + 3H_2O$ entspricht in der Eigenschaft, durch Kohlensäure nur schwierig angegriffen zu werden, dem Brucit ($MgO\,H_2O$). Verdoppelt man die Formel der ersten Verbindung, so ist ersichtlich, dass das kalte und das warme Wasser nach einander $MgO + MgCl_2$ anziehen. Nur den bei 150—180° getrockneten Verbindungen lassen sich Constitutionsformeln ertheilen, und zwar unter der Annahme, dass Mg vierwerthig sein; die Verbindung $4MgO + 5H_2O$ ist dann

$$\begin{array}{l} MgH(OH)_2 \\ O\Big\{ \\ MgH(OH) \\ O\Big\{ \\ MgH(OH) \\ O\Big\{ \\ MgH(OH)_2 \end{array}$$

(Ber. ch. Ges. III. 932.) — **G. Gustavson** bespricht die *Haloidverbindungen des Bors*. Chlorbor, $BoCl_3$, erhält man, wenn man feingepulvertes Borsäureanhydrid mit der doppelten Menge Phosphorchlorid 3—4 Tage lang auf 150° erhitzt; das Borchlor entweicht aus der Röhre beim Erwärmen im Wasserbade und der weisse Röhrenrückstand giebt über freiem Feuer noch ansehnliche Mengen von Chlorbor ab; zuletzt bleibt ein weisser unschmelzbarer in Wasser unlöslicher Körper, der bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder Alkalien in Borsäure und Phosphorsäure zerfällt, also wahrscheinlich die von Vogel beschriebene Verbindung ist. Bei diesem Versuche musste sich Boroxychlorid, $B_2O_3 + BCl_3$, gebildet haben, dass erst über 100° Chlorbor abgab; in der That verbinden sich äquivalente Mengen B_2O_3 u. BCl_3 bei 150° zu einer weissen gelatinösen Masse, die bei 100° die Hälfte des angewandten BCl_3 entwickelt, während der Rest erst bei stärkerem Erhitzen unter Hinterlassung von B_2O_3 Chlorbor abgab. Phosphorchlorid und Borsäureanhydrid wirken also nach $6PCl_5 + 9B_2O_3 = 10BCl_3 + 4B_2O_3 + 3P_2O_5$ aufeinander; Phosphoroxychlorid bildet sich dabei selbst nicht in Spuren. — Phosphorchlorür wirkt selbst bei zweiwöchentlichem Erhitzen auf 200° nicht auf B_2O_3 ein. PCl_3Br_2 dagegen giebt mit B_2O_3 leicht BCl_3 und Brom; Brombor entsteht dabei nicht oder in ganz untergeordneter Menge. PBr_5, PJ_3 u. PJ_5 wirken nicht auf B_2O_3. Chlorbor giebt weder mit Cyankalium noch mit Cyansilber Cyanbor. Durch Liegen an der Luft oberflächlich oxydirtes Natriumamalgam bedeckte sich bei mehrtägigem Erhitzen mit BCl_3 auf 150° mit Bor, und im Rohre war ein bedeutender Druck (Wasserstoff), Borhydrür hatte sich aber nicht gebildet. Chlorbor kann unzersetzt von Natrium abdestillirt werden, nur bei 150° wird etwas Bor abgeschieden. Zinkstaub ist selbst bei 200° ohne Einwirkung auf Chlorbor. Auf HO- und NH_2 haltige Körper wirkt Chlorbor leicht ein. Durch

Behandeln von Essigsäure und von Essigsäureanhydrid mit BCl_3 wurde eine krystallisirte Verbindung erhalten, welche durch Wasser in Borsäure und Essigsäure zerfiel; gleichzeitig bildete sich Salzsäure und Chloracetyl. Bei der Einwirkung von Chlorbor auf das rohe Gemenge der Aethylamine wurde eine Verbindung erhalten, welche beim Erhitzen schmilzt und dann unzersetzt sublimirt; unter den durch eintägiges Erhitzen der Verbindung entstandenen Zersetzungsproducten war Chloracetyl und Stickstoffbor enthalten. *(Ztschr. Ch. [2] VI. 521.)* — **A. C. Oudemans** jr., Volumetrische Bestimmung des Eisens mit unterschwefligsaurem Natron. *(Arch. néerl. V. 248; C.-Bl. 1870. 310.)* — **C. Rammelsberg** liefert einen Beitrag zur *Constitution der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen* durch Analysen des schon von Nordenskjöld untersuchten *Hjelmits.* Die Mineralsäuren wurden durch Schmelzen des Minerals mit saurem schwefelsauren Kali isolirt, durch Behandeln mit kohlensaurem Kali und Schwefel von Zinnsäure befreit und in saurem Fluorkalium aufgelöst, woraus zuerst das Kalium-Tantalfluorid, dann das Kalium-Nioboxyfluorid krystallisirte. Auf diese Weise wurden nahezu 70 p. c. Tantalsäure und 30 p. c. Niobsäure erhalten. Vf. fand das Mineral zusammengesetzt aus 54,52 p. c. $Ta_2\Theta_5$, 16,35 $Nb_2\Theta_5$, 4,60 $Sn\Theta_2$, 0,28 $W\Theta_3$, 4,51 $U\Theta$, 5,68 $Mn\Theta$, 2,41 $Fe\Theta$, 4,05 $Ca\Theta$, 1,81 $Y\Theta$, 0,48 $Ce\Theta$, 0,45 $Mg\Theta$, 4,57 $H_2\Theta$, woraus sich als Formel des Hjelmits ergiebt $R''_4(Ta,Nb)_6\Theta_{19} + aq$. Gilt $R''(TaNb)_2\Theta_6$ (Tantalit, Columbit) als normal, so ist der Hjelmit ein Dreiviertel-Tantalat und -Niobat und da sich in demselben die At. von Nb und Ta verhalten = 1:2, so ist er eine Mischung von $2(R''_4Ta_6\Theta_{19} + 4aq)$ $(R''_4Nb_6\Theta_{19} + 4aq)$. Zieht man die kleine Menge des Stannats in Rechnung, so ergiebt sich als Formel $6[R(Ta^2/_3Nb^1/_3)_2\Theta_6 + aq] + (RSn\Theta_3 + aq) + H_2R\Theta_2$. *(Ber. ch. Ges. III. 926.)* — **v. Richthofen,** Geologische Erforschung von China. *(Sill. J. [2] L. 410.)*

J. van Geuns und **E. H. von Baumhauer**, Bericht über den Vorschlag von Woestyn *(C.-Bl. 1870. 230. 263)*, die Luft der Hospitäler durch Verbrennung der organisirten Keime zu reinigen. *(Arch. néerl. V. 270.)* — **J. J. Woodward,** Die Anwendung des Oxycalciumlichtes in der Photomikrographie. *(Sill. J. [2] L. 366.)*

Ueber die verschiedenen Erkennungsmittel der animalischen und vegetabilischen Faser,

von

Dr. O. Süssenguth.

Durch das gegenwärtig so gebräuchliche Verspinnen und Verweben von Baumwolle und Leinen, Wolle oder Seide und den verschiedenen Handelswerth solcher Gewebe ist es ein Bedürfniss geworden, sichere und praktisch anwendbare Unterscheidungsmittel aufzufinden, wo der geübte Blick oder Griff nicht mehr ausreicht. Fragt es sich darum, ob in einem Stoffe animalische Faser mit vegetabilischer Faser gemischt sei, so ist man wohl im Stande, nach sehr einfachen chemischen Reactionen ein sicheres Urtheil zu fällen; so lösen sich z. B. Wolle und Seide in der Wärme in kaustischem Alkali, die vegetabilische Faser — also Baumwolle und Leinen — hingegen nicht. Durch Salpetersäure wird die thierische Faser gelb gefärbt, indem sich Pikrinsäure bildet; mit salpetersaurem Quecksilber giebt sie in der Hitze eine rothe Färbung. Als Haupterkennungsmittel von Baumwolle hat Schweitzer das Kupferoxyd-Ammoniak vorgeschlagen, welches ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für dieselbe ist. Nach Persoz löst sich Seide in Chlorzink, zum Unterschiede von Wolle und Baumwolle. Wird Wolle mit einer Lösung von Bleioxyd-Kali in Berührung gebracht, so schwärzt sie sich nach und nach, indem der Schwefelgehalt der Wolle unter diesen Umständen mit dem Blei Schwefelblei bildet und dieses sich auf der Faser niederschlägt.

Zur Erkennung von Baumwolle in Leinenzeug liefert die Schwefelsäure-Probe (Kindt und Lehnerdt) günstige Resultate. Nachdem man durch öfteres Waschen mit Wasser die Appretur aus dem Gewebe sorgfältigst entfernt und darauf getrocknet hat, taucht man es zur Hälfte circa 1—2 Minuten lang in englische Schwefelsäure, bringt es hierauf unter Wasser und bewirkt so, durch vorsichtiges und gelindes Reiben zwischen den Fingern, die Auflösung der durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Baumwolle aus dieser entstandenen Verwandlungsproducte. Indem durch Zusatz von etwas Alkali die Operation beschleunigt werden kann, wird darauf die

Probe gut ausgepresst und getrocknet. In genannter Zeit hat sich nun der Baumwollenfaden völlig aufgelöst und der Leinenfaden bleibt zurück; doch muss bemerkt werden, dass diese Zeit genau innegehalten werden muss, da sonst die Leinenfaser auch mit angegriffen werden würde. Auch für gefärbte Muster ist diese Probe anwendbar, doch müssen selbige erst entfärbt oder gebleicht werden. — Denselben Zweck verfolgt Elsmer's Färbungs- und Entfärbungsprobe. Durch eine Lösung von Krapptinctur in Alkohol wird nämlich nach ungefähr 10—15 Minuten Leinen unrein orangeroth, Baumwolle gleichförmig gelb gefärbt; durch Cochenilletinctur nimmt Leinen eine violette, Baumwolle eine hellrothe Färbung an. Gemischte Gewebe erscheinen in diesem Falle nicht gleichförmig gefärbt, sondern gestreift. Die Entfärbungsmethode gründet sich darauf, dass ein mit Cochenille gefärbtes Gewebe aus Leinen durch Behandeln mit Chlorkalklösung später entfärbt wird als ein ebenso gefärbtes Baumwollengewebe.

Als ausgezeichnetes Erkennungsmittel von animalischer und vegetabilischer Faser giebt Liebermann das Fuchsin an. Man koche eine Fuchsinlösung mit Alkalilauge, filtrire den dabei entstehenden Niederschlag von der farblosen Flüssigkeit ab und tauche, nachdem man sie etwas erwärmt, das Gewebe einige Secunden lang ein, wobei es farblos bleibt, aber, nachdem es mit kaltem Wasser gut gespült, die Wolle roth färbt, sobald das Alkali ausgewaschen ist, ohne dass die Baumwolle nur die geringste Färbung annimmt. Nach dem Trocknen ist jeder gefärbte Wollfaden gut zu erkennen. Die Lösung bereitet man am vortheilhaftesten, indem man einige Gran Fuchsin in Wasser löst und demselben nach und nach Kali- oder Natronlauge bis zur Entfärbung zufügt. Diese Lösung kann für mehrere Versuche benutzt und längere Zeit aufbewahrt werden. Ebenso wie Wolle verhalten sich hierbei Seide, Leinen wie die übrigen vegetabilischen Fasern.

Zimmermann schlägt vor, um aus mit Baumwolle gemischtem Leinengewebe die Baumwolle zu erkennen, die betreffende Probe circa 8—10 Minuten in ein Gemisch von 2 Theilen Salpetersäure und 3 Theilen Schwefelsäurehydrat zu tauchen. Es bildet sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Baumwolle die bekannte Schiessbaumwolle, welche durch alkoholhaltigen Aether extrahirt werden kann. — Besser, ja für nicht gefärbte Gewebe ganz vortrefflich und einfach ist die Oelprobe von Frankenstein. Man taucht eine Probe der zu prüfenden Leinwand in Baumöl oder Rüböl, welches von dem Zeuge begierig aufgesogen wird. Nachdem man dann durch gelindes Pressen zwischen Fliesspapier das überschüssige Oel entfernt, erscheint das Gewebe, wenn es gemischt war, gestreift, indem der Leinenfaden durchsichtig geworden u. so gegen den undurchsichtig gebliebenen Baumwollenfaden heller erscheint. Betrachtet man jedoch das so präparirte Gewebe auf einer dunklen Fläche, so erscheint jetzt der durchscheinend gewordene Leinenfaden dunkler als der neben ihm liegende Baumwollenfaden. Auch hier ist, wie überhaupt in allen bisher genannten Fällen anzurathen, aus der Probe, ehe man sie der Prüfung unterwirft, mehrere Fäden am Rande auszuzupfen.

Endlich sei hier noch zur Unterscheidung der animalischen von der vegetabilischen Faser die Probe des Verbrennens erwähnt. Die Seiden- und Wollenfaser nämlich verbreitet beim Verbrennen den unangenehmen Geruch nach verbrennendem Horn und brennt nur in der Flamme selbst weiter fort, mit Zurücklassung einer schwarzen Kohle, welche dicker als die Faser selbst ist. Die vegetabilische Faser hingegen, erst einmal angebrannt, brennt auch ausserhalb der Flamme weiter fort, verbreitet auch dabei nicht den penetranten Geruch und setzt auch keine voluminöse Masse ab.

Die entschieden beste und für alle Fälle anwendbare und sicherste Prüfungsmethode bleibt jedoch die mittels des Mikroskops, mit welchem nicht allein der Bau der Faser, sondern auch die Art nachgewiesen werden kann. Unter dem Mikroskope sind Baumwolle, Wolle und Seide mit Leichtigkeit zu unterscheiden, da sie in Gestalt wesentlich von einander abweichen. So bildet, um es nur kurz zu erwähnen, die Baumwolle platte, pfropfenzieherartig gewundene schmale Bänder; die Wollenfaser, zugleich die dickste, ist an ihrer schuppigen Oberfläche zu erkennen, zum Unterschiede von der Seidenfaser, welche die dünnste und auf ihrer Oberfläche glatteste und structurloseste ist. Diese Formen sind sehr charakteristisch, so dass nur dazu gehört, sie einmal gesehen zu haben, um sie auf den ersten Blick sofort wieder zu erkennen. — So ähnlich, wie sich Pflanzen und vegetabilische Fasern im Aeusseren dem unbewaffneten Auge des Laien zeigen mögen, so verschieden sind sie nicht allein ihrem chemischen Verhalten, sondern auch ihrem ganzen inneren und äusseren Charakter nach, so verschieden ist ihr innerer Aufbau, ihre mechanische Zusammensetzung. Ebenso unterschieden sind aber auch unter sich zwei Gruppen

der vegetabilischen Faserstoffe, Flachs, Neuseeländer Flachs, Hanf, Nessel, Chinagras auf der einen, Baumwolle auf der anderen Seite. Beide bauen sich bekanntlich aus einem und demselben chemischen Körper auf, der Cellulose, jedoch sind die ersteren aus den sogenannten Bastzellen, die letzteren aus Haarzellen zusammengesetzt. Die Hauptmasse der Pflanzen besteht, wie wir wissen, aus diesem Faserkörper, der in ihr theils kleine Zellen, theils sogenannte Gefässe bildet, deren Inhalt der Chemiker und Physiologe als Pflanzensaft, Zucker, Stärke etc. bezeichnet. Die reine Cellulose ist durchscheinend, farblos und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, sowohl in der Kälte wie in der Wärme. Um sie aus den Pflanzen rein zu erhalten, müssen die damit vermengten Stoffe durch Lösung entfernt werden. Während nun die Cellulose als solche bei den verschiedenen Pflanzen ihrer chemischen Constitution nach immer die gleiche ist, liegt ein bedeutender Unterschied in der Anordnung der einzelnen Theile zum Aufbau des Ganzen in den verschiedenen Pflanzengattungen selbst.

Die Fasern der zu den verschiedenen Geweben verwendeten Pflanzen sind unter sich sehr verschieden. Die Faser des *Flachses* (linum usitatissimum) ist lang und schmal; sie bildet einen runden, meist glatten Faden mit einem durch seine Länge hindurchlaufenden gleichmässigen Kanal. Gewöhnlich endet sie in eine allmälig sich verjüngende stumpfe Spitze, die niemals getheilt und verzweigt ist. Es ist dies für sie eine charakteristische Eigenschaft, doch muss mit in Betracht gezogen werden, dass sie sich neben ihrer eigenthümlichen, walzenförmigen Gestalt unter Wasser niemals um sich selbst gedreht zeigt. Sie wird ferner durch ihre schmalen, oft nur als Längsstreifen ersichtlichen Innenhöhlen charakterisirt und entspricht die Dicke der Zellenwände stets der inneren Weite der Zellen selbst. Porenkanäle sind in ungleichen Zwischenräumen deutlich zu erkennen. Die Breite der Faser beträgt circa 0,01—0,015 Mm. nach Schacht. Am ähnlichsten der Leinenfaser erscheint die des *Neuseeländischen Flachses* (Phormium tenax). Die Faser endet ebenfalls in eine allmälig sich verjüngende stumpfe Spitze und ist ebenfalls wie jene von walzenförmiger Structur. Ihre Breite beträgt 0,01—0,016 Mm. Die Bastfaser des *Hanfes* (Cannabis sativa) besitzt eine ziemlich weite Innenhöhle und die Wände sind stark verdickt. Es ist sehr charakteristisch für sie, dass ihre Fäden stark verzweigt sind. Die Faser der *Brennnessel* (Urtica urens) ist die breiteste, bis 0,038 Mm.; sie ist glatt, walzenförmig und ausgezeichnet durch abwechselnde Erweiterungen und Verdickungen. Ihre Form lässt sie der Baumwollenfaser ziemlich ähnlich erscheinen. Die *Baumwolle* ist bekanntlich ein Product der Samenkapseln von dem in Amerika, Afrika, Asien heimischen Baumwollenstrauche (Gossypium). Die Faser entwickelt sich beim Reifen des Sommers; sie unterscheidet sich wesentlich in ihrer Form von allen übrigen. Sie besteht aus einer langen, schwach verdickten, bandartig zusammengefalteten Zelle, die sich unter Wasser spiralförmig um sich selbst windet. Eigentliche Porenkanäle sind nicht vorhanden, dagegen macht sich oft eine gitterartig schiefe Streifung bemerkbar. Ihre Breite beträgt ca. 0,0125—0,0225 Mm.

Während die Fasern des Pflanzenreichs nur aus einer Zelle bestehen, sind die Haare und die Wolle, diese animalischen Faserstoffe, aus zahlreichen sich neben und über einander fügenden Zellen zusammengesetzt. *Haare* und *Wolle* sind Producte der Haut; sie gehen aus der sogenannten Haarwurzel hervor, indem an dieser Basis eine fortwährende Zellenbildung stattfindet. An der Basis ruht die wachsende Kraft, hier setzt sich Zelle an Zelle und treibt die anderen aus der Wurzel gewissermassen nach aussen, womit sie zugleich die Eigenschaft einer Neubildung verlieren. Das Haar ist complicirt zusammengesetzt, die Zellen bilden gewissermassen drei Gruppen in den Rinden-, Mark- und Oberhautzellen. So verschiedenartig wie die Behaarung der Säugethiere ist und so grosse Unterschiede die Haargebilde bezüglich ihrer Formen, Eigenthümlichkeiten und Eigenschaften zeigen, so sind die anatomischen Verhältnisse ausnahmelos bei allen die gleichen: alle Haare bestehen aus Rindensubstanz und sind an ihrer Oberfläche mit einem sogenannten Epithelium (Oberhäutchen)

bedeckt. Allerdings findet sich bei vielen Haaren von der Rindensubstanz umschlossen das Mark, ein Gebilde, über dessen Natur und Entstehung sich die Ansichten der Forscher noch nicht geeinigt haben. Diese Marksubstanz, ebenfalls zellenförmiger Structur, ist kein nothwendiger Bestandtheil des Haares; sie fehlt bei vielen. Nach Dr. O. Rhode („Die Schafzucht in Deutschland") fehlt sie bei feinen Wollhaaren ganz und kommt nur bei den gröbsten, z. B. bei den Landschafwollen vor. Das Mark bewirkt, dass das Wollhaar seine Kräuselungs-Eigenschaft verliert und höchstens Locken zu bilden im Stande ist. Es ist dieses Vorhandensein oder Fehlen wesentlich für die Fabrication. — Die Rindensubstanz ist der Grundstoff des Haares; es hängen von ihr alle physikalischen Eigenschaften, Elasticität, Farbe etc. ab. Die Rindensubstanz ist ein Gewebe von spindelförmigen, hornartigen Zellen, die einen länglichen Kern und bei farbigen Haaren ein Pigment enthalten. Ob diese Zellen durch eine andere Substanz noch unter sich verbunden sind, sowie ihre Anordnung im Gewebe selbst ist noch unbekannt. Behandelt man ein Haar mit Schwefelsäure in der Wärme, so fallen die Zellen aus einander und sind unter dem Mikroskope deutlich erkennbar.

Das Epithelium stellt sich als eine einfache Schicht von farblosen Zellen dar, die mit der Rindensubstanz fest verbunden dachziegelartig unter einander angeordnet sind, so dass in der Richtung der Haarspitze die obere Zelle zum Theil von der unteren verdeckt wird. Es ist dies ein charakteristisches Merkmal des Haares und das Hauptkennzeichen für die mikroskopische Unterscheidung der vegetabilischen und animalischen Faser. Der nicht bedeckte obere Rand der Zellen ist scharf abgeschnitten und giebt so dem Haare ein eigenthümlich gekerbtes Ansehen. Von diesem schuppenartigen Gebilde und dessen grösserer oder geringerer Ausbildung hängt übrigens die verschiedene Verfilzungsfähigkeit von Wolle und Haar ab.

Ueber Seide wird der Vf. in einem folgenden Art. berichten. (*Musterz. f. Färb. XIX. 357.*)

Ueber die Verbreitung der Kartoffelkrankheit im Boden, und ihr Umsichgreifen in Kellern und Mieten,

von

Prof. Jul. Kühn.

Das häufigere Auftreten der Kartoffelkrankheit in dem laufenden Jahre bot mir Gelegenheit, eine Frage über die Verbreitungsverhältnisse derselben zu erledigen, welche durch die sonst nach allen Seiten abschliessenden Untersuchungen de Bary's* noch nicht völlig beseitigt zu sein schien. Es betrifft dieselbe die Möglichkeit einer Verbreitung der Krankheit in Folge der Ansteckung gesunder Knollen durch kranke.

Ueber die Ursache der Kartoffelkrankheit besteht für Alle, welche sich eingehender mit den Entwickelungsverhältnissen derselben beschäftigt haben, eine Ungewissheit nicht mehr — es unterliegt keinem Zweifel, dass ein parasitischer Pilz, *Peronospora infestans* diese Ursache ist.** In seinem Auftreten von den Witterungsverhältnissen mehr oder weniger begünstigt, bewirkt er zunächst das Schwarzwerden des Kartoffelkrautes. Von den Blättern gelangen seine in grosser Menge gebildeten Fortpflanzungsorgane auf und in den Boden und so zu den Knollen; sie werden dann auch Veranlassung zur Erkrankung der letzteren. Die Keimschläuche der Fort-

* Prof. Dr. A. de Bary, die gegenwärtig herrschende Kartoffelkrankheit, ihre Ursache und ihre Verhütung. Leipzig 1861.

** Vergl. Zeitschr. des landw. Ver. der Prov. Sachsen. 1870. No. 7.

pflanzungsorgane des Parasiten vermögen in die Knolle zu dringen und erzeugen hier ein reichverzweigtes Fadengewebe, das, zwischen den stärkmehlführenden Zellen verbreitet, Bräunung der ergriffenen Gewebstheile und endlich faulige Zersetzung der ganzen Knolle herbeiführt. Auch bei den befallenen Blättern verläuft das Fadengewebe (Mycelium) des Parasiten zwischen den Zellen. Die Bildung der Fortpflanzungsorgane (Sporangien) geschieht auf Fruchtträgern, welche diesem Fadengewebe entspringen und aus den Spaltöffnungen der Blätter theils einzeln, theils zu mehreren hervortreten. Ein jeder dieser mehrfach verzweigten Fruchtträger erzeugt eine grössere Zahl citronenförmiger Sporangien an den Enden der Verzweigungen. Bei der Keimung der nach völliger Reife abfallenden Sporangien bilden sich aus je einem derselben 6—16 Schwärmsporen, die eine sehr lebhafte Bewegung zeigen. Nach etwa halbstündigem Schwärmen zur Ruhe gelangt entwickeln sie bald einen Keimschlauch. Dieser stirbt ab, wenn er nicht in einen noch lebenskräftigen Theil der Kartoffelpflanze dringen kann. Ist dies der Fall, dann verzweigt er sich rasch zu einem neuen Mycelium. Da nun bei einem von den Parasiten heimgesuchten Kartoffelblatte fast aus jeder Spaltöffnung wenigstens ein Fruchtträger hervordringt, und da ferner nach de Bary's Ermittelungen auf eine Quadratlinie der unteren Seite des Kartoffelblattes wenigstens 1090 Spaltöffnungen kommen, so lässt sich daraus ein Schluss auf die ausserordentliche Menge von Fortpflanzungsorganen machen, welche auf einem einzigen völlig erkrankten Kartoffelblatte entstehen. Für einen Quadratzoll Blattfläche berechnen sich nach sehr mässigen Ansätzen circa 3 Millionen Fortpflanzungsorgane des Parasiten. So wird es begreiflich, dass von kleinen, dem Auge des weniger kundigen Beobachters gänzlich sich entziehenden Verbreitungsheerden aus in verhältnissmässig kurzer Zeit die Kartoffelstauden ganzer Felder inficirt und zum Absterben gebracht werden können. Es wird ferner verständlich, wie die dann in eminenten Mengen erzeugten und zu einem grossen Theil auf und in den Boden gelangenden Fortpflanzungsorgane des Parasiten ein rasches und mehr oder weniger allgemeines Erkranken der Knollen hervorzurufen vermögen. Es tritt dies Letztere um so sicherer ein, je mehr die Bodenbeschaffenheit und namentlich die Feuchtigkeitsverhältnisse desselben dem Vordringen der aus den Sporangien sich entwickelnden beweglichen Zoosporen förderlich sind. Im entgegengesetzten Falle beobachtet man nicht selten trotz völligem Erkranken des Laubes Gesundbleiben der Knollen. Bei trockener Beschaffenheit des Erdreiches sterben die Fortpflanzungsorgane des Parasiten ab, ehe sie zu den Knollen gelangt sind. — Besteht in den erwähnten Fällen kein Zweifel über den Zusammenhang der Erscheinungen, so ist es dagegen nach den bisherigen Wahrnehmungen nicht wohl erklärlich, wie es möglich sein soll, was doch von Seiten der Landwirthe früher und bis in die neuere Zeit behauptet worden ist, dass die Kartoffelknollen auch erkrankt gefunden wurden, ohne dass man an dem Laube ein Schwarzwerden wahrgenommen hatte und dass man auch nach der Ernte in Kellern und Mieten ein Umsichgreifen der Krankheit habe eintreten sehen. So enthält z. B. No. 50 der landwirthschaftlichen Annalen des mecklenburgischen patriotischen Vereins vom Jahre 1868 eine derartige Mittheilung aus Luttersdorf und Herr Dr. Emil John, Redacteur der Landw. Ann., macht zu derselben die Bemerkung: „Freilich ist es zunächst auffallend, dass die Knollenfäule diesmal ohne voraufgegangene Pilzbildung am Kraute, gegentheils nach dessen ungewöhnlich langem, gesundem Vegetiren und wissentlich auch pilzfreiem Absterben auftritt. Ist die diesjährige Krankheitsform der Knolle in der That die in den Vorjahren beobachtete oder etwa eine ganz neue, unwillkommene Bescheerung?"

Es ist schwierig, solchen Anführungen gegenüber sich ein Urtheil zu bilden, weil nur eine genaue Untersuchung des Thatbestandes sichere Anhalte gewähren könnte. Dass die Kartoffelkrankheit nur auftreten und umsichgreifen kann durch Vermittelung von Fortpflanzungsorganen der *Peronospora* ist nach dem Obigen von selbst klar. Wenn nun angeführt wird, wie das in den Berichten über den Stand

der Feldfrüchte in den letzten Jahren oft geschah, dass das Kartoffellaub bis spät in den Herbst hinein grün blieb und pilzfrei war, so ist daraus keineswegs zu folgern, dass die Peronospora auf dem Kartoffelkraut wirklich gänzlich fehlte. Ich habe dieselbe in jedem Jahre und so auch in den Jahren 1867, 1868 und 1869 beobachtet, am reichlichsten in Gebirgsgegenden, vereinzelt aber auch in der Ebene. Im laufenden Jahre blieben auf dem Versuchsfelde des landwirthschaftlichen Instituts die Heiligenstädter Kartoffeln bis zur Zeit des Ausnehmens (Mitte October) „grasgrün." Im Sinne der gewöhnlichen landwirthschaftlichen Beobachtung war keine Blattkrankheit vorhanden und doch fand sich die Peronospora hie und da an den Blättern vor. Es genügte dies spärliche Auftreten an den Blättern, um auch eine Erkrankung der Knollen derselben Varietät, wenn auch nur in mässiger Ausdehnung, hervorzurufen. Ist so für alle Fälle, wo die Kartoffelkrankheit an den Knollen wahrgenommen wird, das wenigstens vereinzelte Vorhandengewesensein der Peronospora auf den Blättern zu präsumiren, so bleibt doch immerhin unerklärt, wie bei spärlicherem Vorkommen der Blattkrankheit die Knollen in grösserer Menge im Acker oder in den Kellern und Mieten erkranken können. Es hat allerdings de Bary gezeigt, und seine Entdeckung ist von mir und Anderen tausendfach bestätigt worden, dass eine durchschnittene kranke Knolle an der Schnittfläche eine reiche Menge von Fruchtästen der Peronospora zu entwickeln vermag, dass sogar bei unmittelbarer Berührung ein Ueberwuchern des Myceliums der *Peronospora* stattfinden kann. Aber im letzteren Falle geschieht die Ansteckung nur von Schnittfläche zu Schnittfläche, und im ersteren Falle werden zwar zahlreiche Sporangien gebildet, durch welche die nächst benachbarten Knollen erkranken können; damit wäre aber jede weitere Verbreitung aufgehoben. Nach den bisherigen Wahrnehmungen kann das zwischen den Zellen der kranken Kartoffel verbreitete Mycelium der Peronospora die Korkschale unverletzter Knollen nicht durchdringen. De Bary sagt in seiner oben citirten, für das Studium der Kartoffelkrankheit so überaus wichtigen Schrift S. 48 ausdrücklich: „In festem Boden, grösserer Tiefe und bei unverletzten Knollen treten keine Fruchtäste auf", nachdem schon S. 37 darauf hingewiesen ist, wie die bisherigen zuverlässigen Beobachtungen dahin übereinstimmen, dass eine Ansteckung weder aus der Ferne erfolgt, „noch bei Berührung, sobald beide Knollen unversehrt sind." Es könnte sonach nur in der Nähe durchschnittener kranker Knollen eine sehr beschränkte Ansteckung stattfinden, eine weiter gehende Ansteckung bleibt nicht wohl erklärbar. Dennoch wird sie, wie erwähnt, behauptet, und meine eigenen Wahrnehmungen im praktischen Wirthschaftsbetriebe lassen derartige Behauptungen nicht ohne Weiteres abweisen. — Einige Aufklärung über diese zweifelhaften Verhältnisse brachten mir zunächst Beobachtungen, die bei künstlich inficirten Knollen im Herbst 1868 sich ergaben. Um mir für die Zwecke des landwirthschaftlich-physiologischen Laboratoriums eine grössere Zahl von kranken Kartoffeln zu verschaffen, inficirte ich während meines Ferienaufenthaltes in Krummhübel im schlesischen Gebirge unverletzte Kartoffeln durch krankes Laub. Die Infection gelang wie immer, bei Durchsuchung der Knollen bemerkte ich aber eine weissliche Beschaffenheit an einigen Augenstellen. Es war mir auffallend, dass Kartoffeln, die eben erst krank gemacht worden waren und sich also im ersten Stadium des Krankheitsverlaufes befanden, schon jene weisslichen Schimmelbildungen zeigen sollten, die als secundäre Erscheinungen auf stärker erkrankten Kartoffeln so häufig sind. In der That fand sich weder die Spicarie noch das Fusidium vor, wohl aber ergab die mikroskopische Untersuchung, dass jene weissliche Beschaffenheit der Kartoffelaugen von dem Vorhandensein zahlreicher Fruchtäste der Peronospora infestans herrührte, die von dem in der Knolle verbreiteten Mycelium ausgingen. Dieselben waren reich mit Sporangien besetzt. Eine gleiche Beobachtung machte ich auch im Herbst 1869. Ich hatte wieder meinen Ferienaufenthalt im schlesischen Gebirge genommen, beobachtete dort zahlreich das Auftreten der *Peronospora*, wollte aber zu gleichem Zwecke

wie im Vorjahre nicht wieder mit kranken Kartoffeln mein Reisegepäck vermehren, pflückte daher nur am Tage vor meiner Heimreise kranke Kartoffelblätter, mit denen ich dann erst in Halle die Infection an hier frisch aufgenommenen Knollen vornahm. Auch diese Infection gelang vollständig nach Wunsch und es mag beiläufig diese Thatsache einen Beweis dafür geben, mit welcher Sicherheit man unabhängig von klimatischen und örtlichen Verhältnissen die Kartoffeln krank zu machen vermag, wenn man sich nur im Besitz keimfähiger Sporangien des Parasiten befindet. Mehrere Knollen zeigten auch diesmal an den Augenstellen die Fruchtäste der Peronospora; in einem Falle war die ganze Vertiefung des Auges mehrere Linien breit gleichmässig und weiss, wie mit Schnee erfüllt — das Mikroskop zeigte, dass diese Masse ausschliesslich durch sehr zahlreiche Fruchtäste und Sporangien der Peronospora gebildet wurde. Durch diese Beobachtungen war zunächst erwiesen, dass dieser Parasit der Kartoffel auch an den unverletzten Knollen zur Bildung von Fortpflanzungsorganen gelangen kann. Es war nur noch zu ermitteln, ob dies auch bei nicht künstlicher Infection, bei gewöhnlichem Verlauf der Erscheinungen stattfinden kann.

Im laufenden Jahre hatte ich einen umfänglichen comparativen Versuch zur Prüfung der Gülich'schen Kartoffelbaumethode angestellt, über dessen Ergebnisse ich später berichten werde. Es wurden für denselben circa 30 Morgen von dem Versuchsfelde des landwirthschaftlichen Instituts verwandt. Da zu Gunsten der Gülich'schen Anbaumethode besonders hervorgehoben wird, dass sie gegen Knollenerkrankung schütze, so hatte ich alle Ursache, bei der Ernte die Beschaffenheit der Kartoffeln sehr genau zu untersuchen. Zum Vortheile für den Zweck des Versuches war die Krankheit am Kraut aufgetreten, wenn sie sich auch von Mitte August bis zur Ernte nicht sehr erheblich ausbreitete. Bei den einzelnen in den Versuch gezogenen Sorten fand sie sich in ungleichem Verhältnisse, am wenigsten häufig war sie bei den Heiligenstädter Kartoffeln. Besonders wichtig erschien die Untersuchung auf einem der Versuchsstreifen, wo eine etwas frischere Bodenbeschaffenheit dem Erkranken der Knollen leicht Vorschub geleistet haben konnte. Gerade für solche Bodenverhältnisse würde die Gülich'sche Methode von grösstem Werthe sein, wenn sie wirklich schützend wirkte. Die daselbst angebaute Sorte Gülich's war Celebrateo. Das Kraut war längst abgestorben; der Boden (Diluviallehmboden) zeigte sich in Folge des Witterungsverlaufes dieses Sommers bei ziemlich bindiger Beschaffenheit und bei dem auf diesem Theil des Feldes anhaltenden Untergrunde geschlossen und dicht gelagert. Die Kartoffeln wurden unter meinen Augen aufgenommen, ich durchsuchte selbst die Knollen und fand mehrfach kranke. Unter diesen bemerkte ich auch solche, bei denen jene oben erwähnte weissliche Beschaffenheit an den Augen und auch vereinzelt an sonstigen Stellen der Oberfläche wahrzunehmen war. Die Kartoffeln wurden sorgfältig mit Rücksicht auf Verhütung jeder Abreibung nach Hause gebracht und sofort der mikroskopischen Untersuchung unterzogen. Dieselbe bestätigte, was ich schon bei dem Aufnehmen auf dem Felde vermuthete, sie ergab die Entdeckung, dass die *Peronospora infestans* auch an völlig unverletzten Knollen selbst in geschlossenem Ackerboden Fruchtäste und zahlreiche Sporangien zu bilden vermag. Abgefallene Sporangien fand ich zum Theil entleert, die Schwärmsporen bereits ausgetreten. Die Fruchtäste waren meist weit üppiger entwickelt, als man es bei der Peronospora auf den Blättern wahrnimmt; ich beobachtete einzelne Zweige derselben, die anstatt zur normalen Sporenbildung zu gelangen, lange schlauchförmige Erweiterungen zeigten. Im Uebrigen fanden sich die Sporangien in allen Stadien normaler Ausbildung vor. Besonders bemerkenswerth erscheint mir, dass das Hervorsprossen der Fruchtäste nicht auf die Augenstellen beschränkt geblieben war. Ich fand dieselben wiederholt auf Korkwärzchen, aber auch an anderen Stellen die Korkschale durchbrechend. Bei einem 1,8 Mmtr. langen und 1 Mmtr. breiten Korkwärzchen fand ich reiche Fruchtastbüschel nur in der Mitte hervorgesprossen, hier

einen Raum einnehmend, der 1 Mmtr. lang und $^3/_4$ Mmtr. breit war. In anderen Fällen kamen die Fruchtäste des Parasiten in dem ganzen Umfange der Korkwärzchen vor. Wo sie die Korkschale unmittelbar durchsetzten, war immer sehr stark gebräuntes Gewebe unmittelbar unter der Korkzellenschicht wahrzunehmen. Das Mycelium der Peronospora konnte bis in die letztere verfolgt werden. Dabei erschien das Gefüge der Korkschicht zum Theil getrübt, die Membran der Zellen angegriffen. An solchen Stellen waren übrigens die Fruchtäste nicht minder üppig entwickelt. Eine dergleichen Stelle fiel mir schon bei dem Aufnehmen auf dem Felde durch ihre reiche Pilzbildung auf. , Die mikroskopische Untersuchung ergab, das dies Pilzräschen ausschliesslich aus üppig entwickelter Peronospora bestand. An den Augenstellen war das Vorkommen ein sehr verschiedenes. Zuweilen war die Tiefe des Auges pilzfrei, während an den Schuppen die Peronosporafruchtäste reich hervorsprossten; in anderen Fällen drangen sie aus der Tiefe des Auges hervor und hatten die Keimanlage vollständig zerstört; bald fanden sich die Fruchtäste nur in spärlichen Flocken, bald bedeckten sie zahlreicher einen kleineren oder grösseren Raum. Immer beobachtete ich das Vorhandensein der Fruchtäste nur an solchen Exemplaren, bei denen die Krankheit noch nicht bis zur fauligen Zersetzung vorgeschritten war, sondern in früherem Stadium der Ausbreitung sich befand — stets zeigten derartige Knollen zwar sehr intensiv gebräunte Zellgewebspartien, namentlich nahe der Oberfläche, aber auch noch viel nicht erkranktes, gesundes, festes Fleisch. Ausdrücklich sei noch bemerkt, dass ich kranke Knollen auch an vorkommenden Frassstellen, sowohl oberflächlichen wie röhrenförmigen, untersuchte, hier aber ein Hervorsprossen der Peronospora nicht constatiren konnte, obwohl dieselbe wohl auch an solchen Stellen vorkommen dürfte. An einer solchen Wurmfrassstelle zeigte die Höhlung im Inneren sich dicht mit einer weissen fädigen Bildung besetzt. Die Untersuchung ergab, dass dieselbe ausschliesslich von zuweilen vorkommenden weissen Fäden der sonst rothbraun gefärbten Rhizoctonia Solani herrührte. — Wie bereits erwähnt, beobachtete ich diese Verhältnisse zuerst bei der Sorte Celebrateo. Bei der Sorte Goodrich fand ich auch mehrfach kranke Knollen, sah aber das Hervorsprossen der Fruchtästchen bei dieser Sorte weniger häufig. Wo dieselben sich aber fanden, waren sie nicht weniger üppig entwickelt, wie bei den Celebrateos. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die eine Sorte die Fruchtbildung der Peronospora im Boden mehr begünstigt, als die andere. Jedenfalls ist durch diese Beobachtungen die Möglichkeit nachgewiesen, dass ein Umsichgreifen der Krankheit im Boden stattfinden kann, auch wenn der Parasit auf den Blättern nur spärlich auftritt und sein Vorhandensein der flüchtigeren Beobachtung sich leicht entzieht. Tritt wohl gar durch anhaltend veränderte Witterungsverhältnisse ein Stillstand in der Entwickelung des Blattpilzes ein, so schwindet möglicherweise durch Abfallen der zuerst erkrankten und bereits abgestorbenen Blätter selbst für den kundigen Beobachter der sichere Anhalt, und es ist in solchem Falle später nicht mehr bestimmt zu constatiren, ob die Blattkrankheit vorhanden gewesen ist oder nicht. Durch die erste zwar scheinbar geringfügige, aber oft über das ganze Feld verbreitete Erkrankung einzelner Blätter und Blättchen können in Folge der oben besprochenen reichen Vermehrungsfähigkeit des Parasiten Sporen in genügender Zahl in den Boden gelangt sein, um hier die Ausgangspunkte zu einem weiteren Umsichgreifen der Krankheit geben zu können, wenn eine etwas reichlichere Bodenfeuchtigkeit die Fortentwickelung begünstigt. Dies kann noch der Fall sein, wenn die veränderte Beschaffenheit der Atmosphäre dem Umsichgreifen des Parasiten auf den Blättern längst Einhalt gethan hat.

War durch diese Beobachtungen die eine Seite des Eingangs erwähnten noch zweifelhaften Verhältnisse aufgeklärt, so galt es nur noch zu ermitteln, ob auch in den Aufbewahrungsräumen eine Weiterbildung des Parasiten stattfinden kann. Ich untersuchte daher nun die drei Wochen früher geernteten, in einem gut beschaffenen Keller aufbewahrten Kartoffeln des zahlreichen Varietätensortimentes und fand hier

die kranken Kartoffeln in verschiedenen Stadien der Ausbildung vor. Bei mehr vorgeschrittener Erkrankung sah ich auf den Knollen nur zahlreiche Afterschmarotzer: *Spicaria Solani*, *Fusisporium Solani*, Anguillulen und Milben. Unter denjenigen Knollen dagegen, bei welchen eine faulige Zersetzung noch nicht begonnen hatte, fanden sich zahlreiche Exemplare sehr verschiedener Varietäten, welche die gleichen Erscheinungen zeigten, wie Vf. sie oben für die frisch aus dem Boden genommenen Knollen beschrieb — Vf. constatirte ein Hervorsprossen von Fruchtästen der *Peronospora* an der Oberfläche unverletzter Knollen in dem Aufbewahrungsraume. An den Augen, wie an anderen Stellen der Oberfläche sah Vf. die üppig entwickelten Fruchtäste des Parasiten hervorgedrungen und fand auch entleerte Sporangien. An mehreren Exemplaren, namentlich von Sorten mit länglichen Knollen konnte Verf. wahrnehmen, wie an dem einen ohne Zweifel zuerst erkrankten Theile die eben genannten Afterschmarotzer sich schon reichlich zu entwickeln begonnen hatten, während an dem anderen Theile der Knolle Fruchtäste der Peronospora mit zahlreichen Sporangien in den verschiedensten, auch den jugendlichsten Entwickelungsstufen vorhanden waren, und wie ferner an zwischenliegenden Pärtien der Knollenoberfläche die Spicaria schon begonnen hatte die Peronosporaästchen zu überwuchern, so dass sich hier die Hyphen und Sporen beider Gebilde gemengt vorfanden. Dergleichen Exemplare mit einerseits absterbenden anderseits frisch hervorgesprossten Fruchtästen des Parasiten erwiesen zugleich, dass die Bildung der letzteren in jüngerer Zeit, also sicher erst im Aufbewahrungsraume erfolgte. Auch an den im Keller aufgenommenen Knollen machte Vf. die Bemerkung, dass die Peronosporafruchtäste nur dort hervorsprossten, wo das Mycelium des Parasiten einzelne mehr oder weniger ausgedehnte Zellgewebspartien stark gebräunt hatte, sieh aber noch zwischen den erkrankten Stellen reichlich gesundes, festes Fleisch vorfand. Es sind auch hier immer nur die früheren Stadien des Erkrankens, welche die Möglichkeit der Entwickelung von Fortpflanzungsorganen bieten. Bei der Menge, in welcher dieselben gebildet werden können, ist ein Umsichgreifen der Krankheit in den Aufbewahrungsräumen, eine Ansteckung gesunder Knollen durch kranke in Keller und Mieten recht wohl erklärlich; sie wird um so leichter und um so intensiver eintreten können, je mehr eine dunstige und feuchte Beschaffenheit des Aufbewahrungsraumes das Ausschwärmen der Zoosporen begünstigt.

Aus diesen Wahrnehmungen ergeben sich einige wichtige Gesichtspunkte für den practischen Betrieb. Wir werden uns umsomehr schützen gegen eine Ausbreitung der Krankheit im Boden, je mehr wir erforderlichen Falls durch Drainage und sorgfältige Ableitung des Tagewassers einer anhaltend feuchten Beschaffenheit des Erdreiches vorbeugen; wir werden ferner der Ansteckung in den Aufbewahrungsräumen entgegenwirken durch recht sorgfältiges Auslesen aller fleckigen, kranken Knollen bei der Ernte und durch Herstellung möchlichst trockner Beschaffenheit der Aufbewahrungsräume, durch Vermeidung alles dessen, was ein Niederschlagen der Dünste, ein Feuchtwerden der Kartoffeln herbeiführen kann. In den Kellern sorge man anfangs für genügende Lüftung, halte dagegen mit Beginn niederer Temperatur alle Oeffnungen gut geschlossen; schütte die Kartoffeln andauernd nicht zu hoch auf (nicht über 3 Fuss) und schaufele auch, wenn es nöthig wird, die Kartoffeln rechtzeitig um. Die Mieten mache man nicht zu breit und hoch, 6 Fuss Breite und 3 Fuss Höhe sind angemessene Dimensionen. Man bedecke sie nicht alsbald zu stark mit Boden, sondern bringe nur soviel auf, dass die Strohlage nicht vom Regen erreicht werden kann. Sehr zweckmässig ist es, den Firsten der Miete ganz offen zu lassen und nur vorlang etwas Stroh leicht aufzulegen. Damit der Regen nicht eindringen kann, decke man den Firsten durch ein Brett, dass aber mittels untergelegter Querhölzer hohl zu liegen kommen muss, damit recht ungehemmt ein Ausdünsten der Miete erfolgen kann. Es ist dies um so wichtiger, je feuchter die Kartoffeln geerntet wurden. Ist dann später der Eintritt der Kälte zu fürchten, so

beseitige man das feuchtgewordene Stroh vom Firsten, lege trocknes auf und bedecke nun die Miete gleichmässig aber nur in dem Masse stärker mit Boden, wie der Eintritt grösserer Kälte zu fürchten ist. In allzu frühzeitig starkbedeckten Mieten erwärmen sich die Kartoffeln leicht zu sehr und dunsten dann stärker aus. Es findet ohnehin bei den aufbewahrten Knollen eine schwache aber stetige Kohlensäurebildung statt, die naturgemäss mit Wärmeentwickelung verbunden ist; in noch höherem Grade findet dies statt, wenn Kartoffeln auszukeimen beginnen. — Ein Anbringen von Dunstzügen irgend welcher Art ist nicht vortheilhaft. Bei Eintritt niedrigerer Temperatur schlagen sich in solchen Abzügen die Dünste nieder, in der Nähe derselben werden in Folge dessen die Kartoffeln feucht und es ist damit eine Begünstigung zur Ausbreitung der Krankheit und des Faulens der Kartoffeln gegeben. Sehr beachtenswerth ist noch die von Boek in der „Land-u. forstw. Ztg." Nr. 46 d. Jahrg. mitgetheilte Erfahrung, dass gegen ein Umsichgreifen der Krankheit und Faulen der Knollen es sich am zweckmässigsten zeigte, „die Knollen in den Mieten direct mit Erde zu bedecken, ohne Anwendung von Stroh und nur mit Zuhilfenahme einer äusseren Schutzdecke bei Beginn des Frostes". Je strenglehmiger der aufgedeckte Boden, um so besser hielten sich die Kartoffeln. Das gleiche Verfahren findet bereits häufig bei Aufbewahrung der Rüben Anwendung und ist bei diesen auch vom Vf. bewährt gefunden worden. (*Ztschr. d. landw. Ver. d. Prov. Sachs. Nr. 12*; vom Vf. mitgetheilt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

REGISTER.

Dritte Folge. Erster Jahrgang. 1870.

I. Sach-Register.

Autoren-Register.

(Die besternten Zahlen verweisen auf den Wochenbericht. die eingeklammerten Zahlen bringen blosse Quellenangaben, die eingeklammerten Artikel sind Bücher oder separate Abhandlungen.)

BERICHTIGUNGEN.

S. 2 Z. 9 v. o. l. Benzyl st. Benzol.
- 2 - 13 v. o. l. in heissem Alkohol, in Aether u. in Eisessig.
- 2 - 23 v. o. l. (C_6H_5) st. (C_5H_6).
- 2 - 18 v. u. l. Anthracen st. Anthracon.
- 2 - 13 v. u. l. Dichloranthrachinon st. Dichlornaphtochinon.
- 2 - 5 v. u. l. Xylenolen st. Xylonolen.
- 5 - 4 v. u. l. Zink u. Säuren.
- 5 - 12 v. u. l. Allylalkoholchlorür st. Allylchlorür.
- 17 - 33 v. u. l. Avogadro st. Avogrado.
- 17 - 23 v. u. l. ihn st. sich.
- 17 - 20 v. u. l. (Θ_2H_5) st. (Θ_4H_5).
- 17 - 13 v. u. l. vierwerthig st. einwerthig.
- 18 - 1 v. o. l. Nitroso-Malonylharnstoff st. Malonylharnstoff.
- 18 - 2 u. 3. v. o. l. Nitrosodioxindol st. Nitrosooxindol.
- 18 - 11 v. o. l. Chlorformyl st. Chloroformyl.
- 18 - 25 v. u. l. welcher st. welches.
- 19 - 8 v. o. hinter (Alkohol schalte ein: u. andere Producte.
- 19 - 9 v. o. l.: „auf 1 At. Na fast 3 und auf 1 At. K." st. „1 Mol. Metall".
- 19 - 20 u. 25 v. o. l. α-Brombuttersäure st. α-Buttersäure.
- 19 - 25 v. o. l. β-Brombuttersäure st. β-Buttersäure.
- 20 - 9 v. o. l. Schmelzen von Nitrozimmtsäure mit.
- 20 - 20 v. o. l. (C_6H_5) st. (C_5H_5).
- 21 - 25 v. u. l. Schwefelkohlenstoff st. Schwefelwasserstoff.
- 21 - 13 v. u. l. Metall st. Chlormetall.
- 21 - 3 v. u. l. Diplatosamin st. Diplatosmin.
- 24 - 2 v. u. l. $C_{14}H_{10}N_2S$ st. $C_4H_{10}N_2S$.
- 33 - 33 v. u. l. Boisbaudran st. Boibaudran.
- 34 - 19 u. 21 v. u. l. 32 st. 48.
- 35 - 4 v. u. l. Atwater st. Alwater.
- 35 - 32 v. o. l. Spinell st. Spinol.
- 36 - 20 v. o. l. Piria st. Pirci.
- 36 - 21 v. u. l. Benzoylhelicin st. Benzoylsalicin.
- 37 - 6 v. o. l. benzoylhelicin st. benzoyehelicin.
- 37 - 24 v. u. l. Tetracetylhelicin st. Tetracetglhelicin.
- 37 - 14 v. u. l. Tetracetohelicinaniltoluid st. Tetracetosilicinaniltoluid.
- 37 - 12 v. u. l. ($\Theta.C_2H_3\Theta)_4$ st. ($\Theta.C_2H_3\Theta$).

S. 38 Z. 16 v. o. l. Salicinoanilid st. Salincinoanilid.
- 38 - 11 v. u. l. $N\Theta_2$ st. $N\Theta$.
- 39 - 1 u. 4 v. o. l. C_8H_7 st. $C_8H_7\Theta$.
- 40 - 11 v. u. l. Malonylharnstoff st. Molonylharnstoff.
- 41 - 10 v. o. l. Nitroso-Malonylharnstoff st. Malonylharnstoff.
- 41 - 10, 14 u. 16 v. o. l. Malonylharnstoff st. Molonylharnstoff.
- 41 - 17 u. 18 v. o. l. Nitrosodioxindol st Nitrosooxindol.
- 42 - 12 v. u. l. CH st. $C\Theta H$.
- 45 - 5 v. u. l. phenol st. benzol.
- 45 - 9 v. u. l. Aethylphenol st. Aethylbenzol.
- 45 - 10 v. u. l. Methylphenole st. Methylbenzole.
- 50 - 13 v. o. l. Sulphobenzid mit Chlor im
- 56 - 8 v. o. l. Θ_2S_2 st. ΘS_2.
- 72 - 14 v. u. l. Propylbenzol st. Probylbenzol.
- 74 - 23 v. u. l. Propyltoluolsulphosäure st. Propylsulphosäure.
- 82 - 28 v. o. l. E. st. P.
- 82 - 8 v. u. l. $SiC_2H_5Cl_3$ st. $SiC_2H_9Cl_3$.
- 83 - 12 v. u. l. mit etwas mehr als 2 Mol.
- 87 - 17 v. o. l. man nach Fichemont.
- 91 in der graphischen Formel für HJ_3O_8 ist einer der mittleren unteren Striche zu streichen u. daselbst statt Θ zu setzen ΘH.
- 91 in der Formel für $HJ\Theta_3$ ist rechts statt Θ zu setzen ΘH.
- 92 - 6 v. o. l. Weselsky st. Weseley.
- 93 - 7 v. o. l. Barium- st. kaltes.
- 115 - 26 v. o. l. B. st. P.
- 115 - 5 v. u. l. Matthiessen st. Matthiesen.
- 116 - 4 v. o. l. CH_2 st. CH_3.
- 132 - 3 v. o. l. Baeyer st. Bayer.
- 132 - 6 v. o. l. $C_{12}H_8\Theta_{10}$ st. $C_{12}H_8\Theta_{12}$.
- 132 - 10 v. u. l. S. L. st. J. L.
- 133 - 34 v. u. l. 116 p. 118.
- 133 - 17 v. u. l. Naphtylamin st. Anilin.
- 133 - 15 v. u. l. 15° st. 51°.
- 146 - 17 u. 29 v. o. l. XIII st. X.
- 166 - 24 v. o. l. Chr. st. Th.
- 172 - 12 v. u. l. Bleioxyd st. Natron.
- 175 - 24 v. o. l. Schwefelsaures st. Schwefelfreies.
- 178 - 7 v. o. l. M. st. A.
- 178 - 22 v. o. l. die v. Wislicenus aus Acetoessigsäure erhaltene Säure.

S. 179 Z. 11 v. o. l. der Acetochlorhydrose st. den Acetochlorhydraten.

- 179 - 31 v. o. l. Trichlornitrobenzoës. statt Trichlorbenzoës.

- 184 - 27 v. o. l. Phloroglucin st. Phloraglucin.

- 185 - 1 v. u. l. 155 st. 55.

- 194 - 23 v. u. l. aldehyd st. alkohol.

- 196 - 21 v. u. l. angesäuerten st. ungesäuerten.

- 221 - 24 v. o. l. Glykokollimid st. Glykollimid.

- 222 - 2 v. u. } l. Hofmann st. Hoffmann.
- 223 - 18 v. o. }

- 229 - 20 v. o. l. Sellack st. Sellak.

- 229 - 4 v. u. l. Θo st. Co.

- 229 - 34 v. o. } l. Sterry st. Sherry.
- 230 - 21 v. o. }

- 240 - 18 v. u. l. Schwefelzinn st. Schwefelzink.

- 241 Inhalt 3 v. o. l. Silberrhodanids st. Rhodanits.

- 242 - 19 v. u. l. Dibromhydrin st. Tribromhydrin.

- 244 - 10 v. u. l. Palm st. Palmer.

- 253 - 11 v. u. l. Silberrhodanids st. Rhodanids.

- 260 - 26 v. u. l. Nitronaphtalin st. Nitronaphtylamin.

- 263 - 1 v. o. l. Chabacit st. Chabasit.

- 275 - 18 v. u. l. 942 st. 932.

- 278 - 10 v. o. l. Nagaut st. Nogant.

- 290 - 7 v. o. l. 14,17 st. 14,7.

- 290 - 26 v. o. l. 1,2634 st. 2,634.

- 296 - 26 v. o. l. K. st. M.

- 306 - 10 v. u. l. 236 u. 544.

- 308 - 21 v. o. l. Phenol st. Anilin.

- 310 - 23 v. o. l. Azulin st. Apulin.

- 310 - 24 v. o. l. Az. . . Az. st. Ap. . . Ap.

- 314 - 12 v. u. l. $\Theta_7H_2Cl_4\Theta_2$ st. $\Theta_7H_2Cl\Theta_2$.

- 318 - 29 v. o. l. Suppl. VII st. VIII.

- 319 - 28 v. o. l. E. st. C.

- 322* - 30 v. o. nach „wird" schalte ein: (Ber. ch. Ges. III, 390).

- 324* - 29 v. o. l. Broncit st. Bronzit.

- 324* - 1 v. u. l. Lactarin st. Lactuarin.

- 326* - 11 v. u. l. reinen st. einen.

- 341 - 4 v. u. l. bernsteinsaurem st. Bernsteinsäure.

- 342 - 20 v. o. l. lassen st. lässt.

- 342 - 30 v. o. l. Neuman st. Neumann.

- 342 - 15 v. u. l. Dynamits st. Dynamids.

- 357 - 5 v. o. l. 266 st. 267.

- 364 - 16 v. u. l. erzeugt st. zuerst.

- 364 - 1 v. u. l. Umlauf auf der st. Umlauf der.

- 365 - 11 v. u. l. aus diesem durch st. durch diesen aus.

- 366 - 9 v. u. l. giebt Amer. Artiz. (1870).

- 385 Wochenb. 4 v. o. l. Silberstange st. Substanz.

- 387 - 21 v. o. l. Chloroplatinit st. Chloroplatinat.

S. 391 Z. 25 v. o. l. β-Tetrachlornaphtalin st. β-Chlornaphtalin.

- 392 - 29 v. o. l. Borax st. Borox.

- 392 - 22 v. u. l. Äthylco- st. Aethylcy-

- 392 - 8 v. u. l. Märcker st. Märker.

- 393 - 18 v. o. l. Girard st. Giraud.

- 393 - 21 v. u. l. J. st. F.

- 401 Wochenb. 6 v. o. l. Gibbs st. Gibbes.

- 402 - 29 v. u. l. $6\,\Theta Br_3(N\Theta_2)$ + . .

- 407 - 22 v. u. l. Cotarninsäure st. Cotarminsäure.

- 408 - 9 v. o. l. Methylhypog. st. Methylpyrog.

- 411 - 7 v. o. l. nH_2 st. NH_2.

- 423 - 13 v. u. l. Tessié du Mothay st. Thessie du Motay.

- 423 - 8 v. u. l. $S\Theta_2Cl_2$ st. $S\Theta Cl_2$.

- 431 - 17 v. o. l. CLII. st. CXLII.

- 432 - 29 v. u. l. 112 st. $^1/_2$.

- 434 - 11 v. o. l. 467 st. 242.

- 435 - 24, 32, 41 } v. o. l. Tolylen st. Tolyl.
- 436 - 1 }

- 435 - 32 v. o. l. Dibrommethyltoluol st. Dichlormethyltoluol.

- 437 - 3 v. u. l. Pyrrol st. Pyrool.

- 439 - 34 v. u. l. J. st. F.

- 439 - 13 v. u. l. Th. st. Ch.

- 448 - 6 v. o. l. Ricinin st. Rhizinin.

- 448 - 25 v. o. l. Freese st. Frese.

- 469 - 4 v. u. l. naphtolen st. naphtalen.

- 470 - 17 v. u. l. Quecksilberchloridlösung st. Quecksilberlösung.

- 471 - 21 v. u. l. Famintzin st. Famitzin.

- 472 - 22 v. u. l. Chrysammins. st. Crysammins.

- 474 - 7 v. o. l. Paszschke st. Patzschke.

- 481 Wochenb. 1 v. o. l. Volhard st. Vollhard.

- 488 - 3 v. u. l. Burkart st. Burkhart.

- 488 - 1 v. u. l. XXIX. st. XXIV.

- 493 - 17 v. u. l. Natronkalk st. Natriumkalk.

- 498 - 11 v. o. l. 241 st. 240.

- 512 - 9 v. u. l. Trauzl st. Tranzl.

- 516 - 15 v. o. l. Siewert st. Siwvert.

- 530 - 12 v. u. l. Trommsdorffst. Trommsdorf.

- 531 - 28 v. u. l. S. L. st. E.

- 544 - 20 v. u. l. Gewerbebl. st. Generalbl.

- 547 - 14 v. u. l. Phosgen st. Phosphin.

- 550 - 34 v. o. l. Beckerhinn st. Beckerheim.

- 551 - 3 v. o. l. R. st. B.

- 551 - 17 v. o. l. Sachse st. Sachsse.

- 557 - 19 u. 18 v. u. l. mit warmem Wasser st. mit Wasser.

- 559 - 16 v. u. l. Holzgeist st. Harzgeist.

- 561 - 13 v. u. l. 177 st. 306.

- 574 - 16 v. u. l. $(\Theta_2H_3\Theta)_3$ st. $(\Theta_2H_3\Theta)_4$.

- 575 - 9 v. o. l. $\Theta_3H_7\Theta$ st. $\Theta_6H_7\Theta$.

- 578 - 8 v. o. l. Chlorwasserstoff st. Bromwasserstoff.

- 581 - 28 v. u. l. febrifugae st. fabr.

- 612 - 8 v. o. l. Aethylendiamin st. Aethylendiamür.

- 612 - 10 v. o. l. $(\Theta_2H_4)_4NH_3$ st. $(\Theta_2H_4)4NH_3$.

---

* Statt der Seitenzahlen 320 bis 334 l. 322 bis 336.

S. 612 Z. 18 v. u. l. Orthonitroisob. st. Orthoisob.
\- 612 - 9 v. u. l. Parakörpers st. Amidokörpers.
\- 613 - 6 } v. o. l. Piperonal st. Piperonol.
\- 613 - 15 }
\- 615 - 22 v. u. l. Nadorit st. Nadoxit.
\- 617 - 16 v. o. l. Phenol st. Plenol.
\- 618 - 19 v. u. l. Thiochronsäure st. Thiochromsäure.
\- 623 - 27 v. u. l. aus st. und.
\- 623 - 21 v. u. l. schwefelsaures st. schwefligsaures.
\- 624 - 22 v. u. l. Kohlenwasserstoffe st. Wasserstoffe.
\- 629 - 1 v. o. l. $\Theta_{18}H_{12}$ st. $\Theta_{18}H_{20}\Theta_2$.
\- 635 - 19 v. o. l. α-Amylenjodhydrat st. α-Amylenhydrat.
\- 640 - 17 v. u. l. Leibenfrost st. Leidenfrost.
\- 681 - 18 v. o. l. ($\Theta_2H_3\Theta$) st. ($\Theta_2H_2\Theta$).
S. 688 Z. 17 v. u. l. Tomlinson s. Thomlinson.
\- 693 - 22 v. o. l. seines st. eines.
\- 698 - 17 v. o. l. Märcker st. Märker.
\- 709 - 11 v. u. l. v. Zepharovich st. V. Zepharovich.
\- 726 - 24 v. u. l. Tyree st. Tyron.
\- 731 - 19 v. u. l. Fette st. Stärkmehl.
\- 735 - 25 v. o. l. Torula cerevisiae st. Torvula cerevisia.
\- 756 - 2 v. u. l. monobromphenolp. st. monophenolp.
\- 769 - 2 des Wochenb. l. Naumann st. Neumann.
\- 770 - 29 v. o. l. H. st. O.
\- 790 - 20 v. o. l. animalischen st. mineralischen.
\- 801 Wochenb. 4 v. o. l. Tuchschmid st. Tuchschmidt.
\- 813 - 18 v. u. l. Health st. Heath.
\- 821 - 29 v. u. l. Loew st. Lwow.

LEIPZIG,
DRUCK VON GIESECKE & DEVRIENT.